PLN

Thomsen

JULIUS THOMSEN

# THERMOCHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN.

# THERMOCHEMISCHE
# UNTERSUCHUNGEN

VON

JULIUS THOMSEN,

DR. PHIL. ET MED.

PROFESSOR DER CHEMIE AN DER UNIVERSITÄT UND DIRECTOR DER POLYTECHNISCHEN LEHRANSTALT ZU KOPENHAGEN.

---

VIERTER BAND.

**ORGANISCHE VERBINDUNGEN.**

MIT EINER TAFEL.

LEIPZIG,

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

1886.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

# Vorwort.

Der vorliegende vierte Band enthält meine thermochemischen Untersuchungen über organische Verbindungen. Der Inhalt desselben ist in zwei Abtheilungen getrennt, von denen die erste eine genaue Beschreibung der von mir durchgeführten experimentellen Untersuchungen giebt, und zwar sowohl der benutzten Methoden und Apparate als auch der Principien, nach welchen die Resultate aus den direkten Beobachtungen berechnet sind. In dieser Abtheilung soll einmal dem Leser eine genaue Auskunft über die Art und Weise gegeben werden, wie die numerischen Resultate faktisch gewonnen sind, damit er selbst über die wahrscheinliche Genauigkeit derselben sich ein Urtheil bilden kann, dann aber auch soll der angehende Chemiker daraus zu lernen im Stande sein, wie derartige Untersuchungen planmässig durchzuführen sind.

Der Hauptwerth der vorliegenden Arbeit liegt in der scharfen Begrenzung und der planmässigen Durchforschung des Gebietes der Untersuchungen, dann aber auch in der grossen Tragweite der erreichten theoretischen Resultate. Gegenstand der experimentellen Untersuchung sind nur flüchtige organische Verbindungen, die dann aber in einer Anzahl von 120, etwa 20 systematischen Gruppen angehörend, der calorimetrischen Untersuchung unterworfen sind. Für sämmtliche untersuchten Körper habe ich den Fundamentalwerth, die Verbrennungswärme, direkt für den gas- oder dampfförmigen

Zustand gemessen; die Anzahl der beschriebenen calorimetrischen Verbrennungsversuche geht über 400 hinaus.

In der zweiten Abtheilung dieses Bandes habe ich die experimentellen Resultate vom Standpunkt der Theorie aus betrachtet und meine Aufmerksammkeit dabei vorzugsweise auf die Abhängigkeit der Wärmephänomene der organischen Verbindungen von der Constitution derselben gerichtet. Schon a priori konnte man erwarten, dass die Wärmetönung der chemischen Processe, folglich auch diejenige der Bildung organischer Verbindungen aus den Elementen, allgemeinen Gesetzen unterliegt. Die Ableitung solcher Gesetze aus dem experimentellem Material ist eins der wichtigsten Resultate meiner Arbeit.

Als Grundlage für die theoretischen Untersuchungen habe ich fast ausschliesslich nur die von mir durchgeführten experimentellen Messungen benutzt. Freilich waren schon vorher einige ältere Untersuchungen auf diesem Gebiete vorhanden, und im Laufe meiner Arbeit sind von verschiedenen Chemikern experimentelle Resultate bezüglich mehrerer der von mir untersuchten organischen Verbindungen bekannt gemacht worden; ich habe jedoch auf dieselben nur wenig Rücksicht nehmen können, weil sie meistens ohne hinlängliche Erklärung der Methode, der Apparate und der Art der Berechnung erschienen sind, so dass sie sich einer Kritik über die ihnen beizulegende Genauigkeit entziehen. Anstatt die Resultate solcher nach sehr verschiedenen Methoden durchgeführten Untersuchungen, über deren wahrscheinliche Genauigkeit ich nicht im Voraus urtheilen konnte, zu berücksichtigen, habe ich vorgezogen, fast alle zu benutzenden Werthe selbst zu messen, um durch Anwendung einer gleichmässigen Methode und derselben Apparate für die ganze experimentelle Arbeit vergleichbare Resultate zu erreichen.

Derselben Regel bin ich für die ganze experimentelle Arbeit sämmtlicher vier Bände der „Thermochemischen Untersuchungen“ gefolgt, und so besteht denn der Inhalt derselben hauptsächlich nur aus einer Darlegung meiner eigenen thermochemischen Arbeiten, die aber auch, bei der grossen Ausdehnung des aus gegen 3000 calorimetrischen Versuchen bestehenden Materials, sich wohl für eine selbständige Bearbeitung eignen.

Fast sämmtliche dieser jahrelangen Untersuchungen des vierten Bandes werden hier zum ersten Male veröffentlicht; die experimentellen Resultate weichen in vielen Punkten sehr von denjenigen anderer Forscher ab; doch ergiebt sich für die Genauigkeit meiner Werthe eine Bürgschaft theils in der Art, wie dieselben sich der ganzen Anlage zufolge gegenseitig controlliren, theils in der ungezwungenen Weise, in welcher sich aus ihnen allgemeingiltige Schlüsse ableiten lassen. —

Dem hiesigen Carlsbergfond, welcher in freigebiger Weise die Herausgabe des vorliegenden Werkes erleichtert hat, sowie auch Herrn Dr. F. Roth in Leipzig, der die Durchsicht und Correctur desselben durchgeführt und auch die Redaction des alphabetischen Sachregisters für alle vier Bände übernommen hat, sage ich hierdurch meinen herzlichen Dank.

Kopenhagen, October 1885.

Der Verfasser.

# Inhalt

des vierten Bandes.

Erste Abtheilung.

## Experimentelle Untersuchungen über die Verbrennungswärme organischer Körper.

## Zweite Abtheilung.

# Theoretische Untersuchungen über die Wärmephänomene organischer Körper.

# Erste Abtheilung.

# Experimentelle Untersuchungen
über die
# Verbrennungswärme organischer Körper.

---

# A. Untersuchungsmethode und Apparate.

## I. Beschreibung der Methode.

Sehr wenige organische Körper lassen sich in der Weise aus ihren Elementen darstellen, dass man die direkte Bildung der Verbindung zur quantitativen Messung der Bildungswärme derselben benutzen kann; auch ist man nur in wenigen Fällen im Stande, eine indirekte Darstellung derselben calorimetrisch durchzuführen. Häufiger kann man Zersetzungen der Verbindungen auf nassem Wege benutzen, wenn die Bildungswärme der entstehenden Producte schon bekannt ist, um aus der Wärmetönung der Zersetzung die Bildungswärme der zersetzten Verbindung zu berechnen; so ist es z. B. möglich, die Bildungswärme des Zinkmethyls, des Acetylchlorids, des Chlorals u. s. w. zu finden, wenn diejenige des Methans, der Essigsäure, des Chloroforms und der Ameisensäure schon bekannt ist. Auch kann man die Neutralisation der Säuren, der Alkaloide und der Amine, sowie ähnliche Processe auf nassem Wege der calorimetrischen Untersuchung mit Erfolg unterwerfen; aber die Fundamentalwerthe, wie die Bildungswärme der Kohlenwasserstoffe, der Alkohole, der Säuren, der Amine, der Nitrile u. s. w. lassen sich nicht durch direkte oder indirekte Bildung der Körper bestimmen. Zur Ermittlung dieser Werthe giebt es vorläufig keinen anderen Weg als die Verbrennung, d. h. die Ueberführung der Verbindungen durch vollständige Oxydation

in einfache Körper, wie Kohlensäure, Wasser, Stickstoff, Chlorwasserstoff u. s. w. Es ist dieser Process ganz ähnlich demjenigen, welchen man zur Feststellung der elementaren Zusammensetzung der organischen Körper benutzt. In der Elementar-Analyse wird der organische Körper durch freien oder gebundenen Sauerstoff oxydirt, und aus dem Gewichte des Körpers und der Producte, wie Kohlensäure und Wasser, berechnet man dann den Gehalt des Körpers an Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff; aber die Verbrennungswärme des Körpers lässt die Elementar-Analyse unberücksichtigt. Bei der calorimetrischen Analyse ist dagegen die Verbrennungswärme des Körpers der Hauptzweck; die Zusammensetzung derselben ist schon bekannt, und aus dem Gewicht des verbrannten Körpers (direkt oder aus dem Gewicht der gebildeten Kohlensäure bestimmt), der beobachteten Verbrennungswärme und der Bildungswärme der Producte, wie Kohlensäure und Wasser, berechnet man die Bildungswärme des untersuchten Körpers. Wenn die Molecularformel des zu verbrennenden Körpers $C_a H_{2b} O_c$ ist, so wird die Bildungswärme desselben durch $(C^a, H^{2b}, O^c)$ ausgedrückt; für die Verbrennungswärme werde ich der Kürze halber die Bezeichnung

$$f.\, C_a H_{2b} O_c \text{ für } (C^a H^{2b} O^c, O^{2a+b-c})$$

anwenden, und man hat dann die Gleichung

$$(C^a, H^{2b}, O^c) + f.\, C_a H_{2b} O_c = a\,(C, O^2) + b\,(H^2, O),$$

denn aus den Elementen, $a$ Atomen Kohlenstoff, $2b$ Atome Wasserstoff und $(2a + b)$ Atome Sauerstoff, wird einerseits erst der Körper $C_a H_{2b} O_c$ gebildet, dann derselbe durch den Rest des Sauerstoffs zu $a$ Mol. Kohlensäure und $b$ Mol. Wasser oxydirt (vgl. die linke Seite der Gleichung); anderseits werden die $a$ Atome Kohlenstoff und $2b$ Atome Wasserstoff direkt durch $(2a + b)$ Atome Sauerstoff zu $a$ Mol. Kohlensäure und $b$ Mol. Wasser oxydirt (vgl. die rechte Seite der Gleichung); die totale Wärmemenge muss in beiden Fällen gleich gross werden, weil aus denselben Elementen dieselben Producte entstehen; folglich wird die Bildungswärme der Verbindung

$$(C^a, H^{2b}, O^c) = a\,(C, O^2) + b\,(H^2, O) - f.\, C_a H_{2b} O_c.$$

Die Verbrennungswärme der organischen Körper bietet an und für sich, ausser ihrer Anwendung für technische Zwecke, nur geringes Interesse, denn sie ist die Summe der Wärmetönung mehrerer Processe und giebt direkt keinen Einblick in die Natur der Körper. Zwar kann man verschiedene Beziehungen zwischen der Verbrennungswärme und anderen Eigenschaften der Körper nachweisen, aber dieselben haben deshalb keinen besondern Werth, weil die Verbrennungswärme der Bestandtheile der Körper den grössten Einfluss auf diejenige des Körpers selbst ausübt, während der für jeden Körper charakteristische Antheil der Verbrennungswärme, d. h. die bald positive, bald negative Bildungswärme, verhältnissmässig gering ist und oft bei den besprochenen Vergleichungen der Verbrennungswärme mit anderen Eigenschaften der Körper sich nicht in hinlänglich ausgeprägter Weise kundgiebt.

Indessen ist die Angabe der Verbrennungswärme der Körper das fundamentale Resultat der thermochemischen Untersuchung, aus welchem dann mit Hülfe anderer Werthe, wie der Verbrennungswärme der Elemente desselben, der Wärmecapacität, der latenten Wärme des Körpers und seiner Bestandtheile u. s. w., die Bildungswärme des Körpers berechnet wird. Selbstverständlich wird man für die letztere ungleich grosse Werthe finden, je nachdem man diese oder jene Hülfswerthe für die Berechnung der Bildungswärme benutzt, und muss deshalb schon die Angabe der experimentell gefundenen Verbrennungswärme für die Wissenschaft stets zugänglich sein, damit verschiedene Forscher aus diesem Fundamentalwerthe selbst die Bildungswärme mit Hülfe solcher Nebenwerthe, welche sie als die zuverlässigsten betrachten, bestimmen können.

Die Bildungswärme eines Körpers ist selbstverständlich verschieden, je nachdem dieselbe für den festen, flüssigen oder gasförmigen Zustand des Körpers angegeben wird; es ist demnach wünschenswerth, die Bildungswärme verschiedener Körper für denselben physikalischen Zustand vergleichen zu können. Am zweckmässigsten scheint für eine solche Vergleichung die Wahl des gas- oder dampfförmigen Zustandes, weil derselbe, der allgemeinen Annahme zufolge, den geringsten Unterschied in dem physikalischen Zustande der Körper zeigt. Deshalb habe

ich meine Untersuchung auf die flüchtigen organischen Körper gerichtet und in allen Versuchen die Verbrennungswärme der Körper im gas- oder dampfförmigen Zustande direkt gemessen.

Bei der ungeheuer grossen Anzahl von organischen Verbindungen, welche jetzt bekannt sind, mussten nothwendig für die thermochemische Untersuchung sehr enge Grenzen gezogen werden, wenn dieselbe nicht als ein loses Aggregat von vereinzelten Beobachtungen erscheinen sollte. Es war mir mehr daran gelegen, wenige Hauptgruppen von Körpern möglichst vollständig zu untersuchen, und aus diesen Untersuchungen hinlänglich begründete Schlüsse folgern zu können, als viele heterogene Processe und Körper einer flüchtigen Untersuchung zu unterwerfen.

Bei der Wahl der zu untersuchenden Körper waren somit die folgenden Fragen massgebend: zunächst ob der Körper möglichst rein dargestellt werden kann, dann ob derselbe entweder gasförmig ist oder einen nicht sehr hohen Siedepunkt hat, und endlich, ob der Körper einer der theoretisch wichtigsten Gruppen angehört. Meine Untersuchung umfasst etwa 120 organische, folgenden Hauptgruppen angehörende Körper: Kohlenwasserstoffe, Chlor-, Brom- und Jodverbindungen, Alkohole, Säuren, Aldehyde, Ketone, Oxyde der Alkoholradikale, Schwefelverbindungen, Säureester, Amine, Nitroverbindungen und verwandte Körper. Gewöhnlich habe ich das erste Glied jeder Reihe von Verbindungen und, wenn möglich, einige mit diesem homologe Körper untersucht. Die Anzahl der Kohlenstoffatome im Molecül beträgt für die untersuchten Körper nur selten über 6, doch steigt sie für die aromatischen Körper, deren erstes Glied schon 6 Atome Kohlenstoff enthält, bis auf 9. Diese Einschränkung ist einfach darin begründet, dass die Verbrennungswärme der viele Kohlenstoffatome enthaltenden Verbindungen stets sehr gross ist, und dass dieselbe immer nur mit derselben procentischen Genauigkeit aus den Verbrennungsversuchen folgt; die numerische Unsicherheit der auf das Molecül berechneten Verbrennungswärme wird also mit der Anzahl der Kohlenstoffatome wachsen, und bei der Berechnung der Bildungs-

wärme aus der Verbrennungswärme wird die erstere von der totalen numerischen Unsicherheit der letzteren beeinflusst. Da die Verbrennungswärme für eine Reihe von homologen Körpern für jedes hinzukommende Atom Kohlenstoff um etwa 25 mal so viel zunimmt, als die Bildungswärme, so wird auch die numerische Unsicherheit der berechneten Bildungswärme mit der Kohlenstoffmenge des Molecüls sehr stark wachsen. Bei einem Kohlenstoffgehalt von 8 Atomen im Molecül zählt die Verbrennungswärme schon über 1 Million Einheiten und eine Unsicherheit derselben von ¼ Procent bringt ein Schwanken in der Bildungswärme um mehrere Tausend Einheiten hervor. Die Verbrennungsmethode eignet sich demnach nicht zur Bestimmung der Bildungswärme für Körper mit einer grossen Anzahl Kohlenstoffatome im Molecül, und keine andere Methode ist bis jetzt für solche Zwecke bekannt; aber für die ersten Glieder jeder homologen Reihe ist sie jeder anderen vorzuziehen, weil der Verbrennungsprocess leicht und vollständig verläuft, und nur Producte von bekannter Zusammensetzung, wie Kohlensäure, Wasser u. s. w., gebildet werden.

Meine Untersuchung wird sich also fast nur mit flüchtigen organischen Körpern beschäftigen, und die Bildungswärme derselben wird fast ausschliesslich aus ihrer Verbrennungswärme abgeleitet.

---

## II.

## Beschreibung der benutzten Apparate.

### 1. Erzielung einer regelmässigen Verbrennung.

Die für die Untersuchung benutzten Apparate sind nur wenig von der Natur der Körper, deren Verbrennungswärme gemessen werden sollen, abhängig. Am einfachsten gestaltet sich die Methode, wenn der zu untersuchende Körper gasförmig ist; in diesem Fall wird derselbe in trocknem Zustande von einem Quecksilber-Gasbehälter aufgenommen und

von diesem mit völlig geregelter Geschwindigkeit dem Calorimeter zugeführt, in welchem er dann im Sauerstoff desselben verbrannt wird. Ist das Gas stark kohlenstoffhaltig und würde dasselbe demnach leicht mit russender Flamme verbrennen, so wird dasselbe vorher im Gasbehälter mit Luft verdünnt, und zwar wird je nach den Umständen Stickstoff oder atmosphärische Luft oder auch Luft mit Sauerstoff gemischt angewandt, so dass die Sauerstoffmenge der dem Gase beigemischten Luft 40—50 Procent des Volumens betragen kann. In dieser Weise erreicht man leicht eine Luftmischung, die im Sauerstoff des Calorimeters vollständig verbrennt, ohne Bildung von Russ oder Absatz von Graphit in der Brennöffnung.

Der für die Verbrennung zu benutzende Sauerstoff tritt aus einem besonderen Behälter getrocknet und mit ganz geregelter und constanter Geschwindigkeit ins Calorimeter hinein, in welchem die Verbrennung beim gewöhnlichen Luftdruck stattfindet, und zwar werden alle Schwankungen des letzteren durch zweckmässige Vorrichtungen beseitigt (siehe unten).

Die vom Calorimeter abziehenden Gase enthalten selbstverständlich verschiedene Producte, je nach der Zusammensetzung des verbrannten Körpers; wenn dieser nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthält, so sind dieselben selbstverständlich Kohlensäure, Wasser und Sauerstoff; die Zuleitung der Gase zum Calorimeter wird so geregelt, dass etwa die Hälfte der ganzen Sauerstoffmenge als Ueberschuss wieder aus dem Calorimeter heraus tritt. Bei fast allen Verbrennungen bildet sich eine ganz geringe Menge Salpetersäure aus dem Stickstoff der im Verbrennungsraume zu Anfang des Versuches enthaltenen oder der den Gasen beigemischten atmosphärischen Luft. Grösser wird die Menge desselben, wenn der zu verbrennende Körper selbst stickstoffhaltig ist, wie z. B. bei den Aminen und Nitrilen, und noch grösser wird sie, wenn der Stickstoff als Sauerstoffverbindung im Körper enthalten ist, wie in den Nitrokörpern, den Nitriten und Nitraten der Alkoholradikale. In dem letzten Falle muss in besonderer Weise Rücksicht darauf genommen werden, aber sonst ist die Menge des gebildeten Stickstoffoxyds, welche mit dem Sauerstoff und Wasserdampf des Verbrennungsraumes Salpetersäure bildet und sich mit dem

Vasser in demselben condensirt, zu gering, um die totale Verrennungswärme merkbar zu ändern.

Die entweichenden Gase werden stets durch eine U-förmige Röhre mit Schwefelsäure und Chromsäure geleitet, wodurch der etzte Antheil an Stickstoffoxyd zurückgehalten wird, bevor die Gase zu dem für die gebildete Kohlensäure bestimmten Absorptionsapparate geführt werden.

Durch besondere Versuche habe ich mich überzeugt, dass die Verbrennung bei meinen Versuchsbedingungen eine möglichst vollständige ist, und dass die Menge der Nebenproducte, wie Kohlenoxyd, wenn solche sich überhaupt unter diesen Umständen bilden, eine so minimale ist, dass es sich durchaus nicht lohnt, dieselbe zu messen, um ihren Einfluss auf die Verbrennungswärme mit in Rechnung bringen zu können. Denn durch die zu einer solchen Untersuchung nöthigen Apparate würde die Arbeit sich sehr compliciren, und es würde nur eine höchst unsichere Berichtigung, die jedenfalls innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler fällt, auf Kosten der Genauigkeit der calorimetrischen Messung erreicht werden. Ich habe deshalb in allen Versuchen die Verbrennung als vollständig betrachtet, und die Wärmephänomene von dieser Voraussetzung aus berechnet.

Die völlig regelmässige Verbrennung wird dadurch erzielt, dass man alle Schwankungen des Luftdrucks im Verbrennungsraume während der Dauer des Versuchs verhindert, was leicht durch folgende Vorrichtung sich erreichen lässt. Die dem Calorimeter zugeführten Gase, Sauerstoff und der zu verbrennende Körper, strömen beide zum Calorimeter mit constanter Geschwindigkeit, welche, vor dem Versuche einmal geregelt, sich nicht mehr ändert; kurz vor dem Eintritt ins Calorimeter durchströmen die Gase eine stark verengte Stelle der Leitungsröhre; dadurch entsteht ein hinlänglicher Unterschied im Druck der Gase ausserhalb und innerhalb des Verbrennungsraumes, so dass ein Stillstand oder Rückgang des Gasstromes unmöglich und somit das Vibriren des Gasstromes verhindert wird. Die vom Calorimeter fortgehenden Verbrennungsproducte müssen ebenfalls eine stark verengte Stelle der Leitung durchströmen, bevor sie zu den Absorptionsgefässen gelangen, und dadurch

würde auch der constante Druck im Calorimeter gesichert sein, wenn nicht starke Schwankungen des Luftdruckes durch die Absorptionsapparate selbst hervorgebracht würden; dieses ist jedoch der Fall, denn zur Absorption der 2 bis 4 Gramm Kohlensäure der Verbrennung wird ein Liebig'scher Kaliapparat benutzt, durch welchen fortwährende Aenderungen im Luftdruck entstehen. Letztere werden aber vollständig dadurch beseitigt, dass der Gasstrom eine zweite starke Verengung der Leitungsröhre durchströmen muss, bevor er zum Kaliapparat gelangt; zwischen dieser und der erstgenannten Verengung der Leitung befinden sich die U-förmigen Röhren zur Absorption von Stickstoffoxyd und Wasserdampf, und der ganze Raum derselben bildet gewissermassen einen Windkessel, durch welchen sämmtliche Schwankungen des Luftstromes ausgeglichen werden, so dass ein an der vom Verbrennungsraume führenden Leitung angebrachtes Wassermanometer durchaus keine Schwankungen im Luftdruck des Verbrennungsraumes wahrnehmen lässt. Die von den Absorptionsapparaten fortziehenden Gase gelangen zu einem Aspirator mit constantem Druck, und durch einmalige Regulirung desselben wird dafür Sorge getragen, dass das Manometer, welches den Luftdruck im Verbrennungsraume angiebt, einen constanten, etwa 1 Centimeter Wasser niedrigeren Druck, als den atmosphärischen, zeigt; die Verbrennung findet dann ganz unter denselben Umständen statt, wie in einer freien, sauerstoffreichen Atmosphäre.

Wenn der zu verbrennende Körper nicht gasförmig ist, so wird derselbe im Universalbrenner in Dampf verwandelt (vgl. Seite 16, auch Band II, Seite 349 ff.) und dann verbrannt. Enthält der Körper bei niedrigem Siedepunkt 2 oder 3 Kohlenstoffatome und eine grössere Anzahl Wasserstoffatome im Molecül, so kann man denselben als Dampf beim Siedepunkte verbrennen; ist dagegen der Siedepunkt hoch oder der Körper sehr kohlenstoffreich, so wird der Dampf mit Luft verdünnt, indem man die Luft über den Docht des Universalbrenners zuströmen lässt; dadurch sinkt die Verdampfungstemperatur, und der Dampf wird folglich mit einer niedrigeren Temperatur als der des Siedepunktes dem Calorimeter zugeführt. In diesem Falle muss für eine völlig ruhige Verbrennung nothwendig eine

Verengung auch in dieser Luftleitung angebracht werden, und ebenfalls muss das Platinrohr, welches die Brennöffnung bildet, an einer Stelle eingeengt werden. Uebrigens wird der Versuch ganz wie bei gasförmigen Körpern geleitet; nur hat man einige Minuten vor Beginn des Versuches die Flamme des Universalbrenners so zu regeln, dass sie während des Versuches keine Aenderung erleidet.

---

## 2. Calorimeter.

Schon früher habe ich das für meine Versuche benutzte Calorimeter zum Theil wenigstens beschrieben (Band II, Seite 175); die für die Verbrennungsversuche benutzte Form desselben ist aus umstehender Figur zu ersehen. Der innere Theil desselben ist ganz aus Platin gefertigt und besteht aus einem Verbrennungsraume *a* von 200 Cubikcentimeter Inhalt mit einem schlangenförmig umwundenen Rohre *cc*, dessen Länge etwa 1,8 Meter und dessen Durchmesser 5 Millimeter beträgt; durch letzteres ziehen die Gase vom Calorimeter zum Absorptionsapparat. Der Verbrennungsraum *a* hat unten eine Oeffnung, welche durch ein einwärts gehendes konisches Platinrohr gebildet wird; dasselbe dient zur Befestigung des genannten Platinapparates im Calorimeter, in dem es luftdicht auf der ebenfalls konischen Röhre *b*, welche dem Boden des calorimetrischen Gefässes angelöthet ist, befestigt wird. In der Oeffnung *b* wird der weiter unten beschriebene Universalbrenner mit seinen Leitungsröhren für Sauerstoff und für den zu verbrennenden Körper befestigt.

Das calorimetrische Gefäss *A* hat einen Inhalt von etwa 3 Liter (für einige frühere Versuche benutzte ich ein solches von etwa 2 Liter); es ist aus dünnem Messingblech gefertigt und ruht auf drei Spitzen, welche in dem dasselbe tragenden dreibeinigen Stativ befestigt sind. Uebrigens steht dasselbe ganz frei und ist oben durch eine Ebonitplatte *e* bedeckt. Da die Temperatur meines Arbeitslokals durch die besonders für diesen Zweck getroffenen Vorrichtungen sich stundenlang nicht um 0,1 Grad ändert (vgl. Band I, Seite 22), so ist bei meinem

Calorimeter eine äussere Umhüllung unnöthig; es steht frei in der Luft des Zimmers und ist nur durch einen oben und unten offenen cylindrischen Schirm von Ebonit *dd* gegen die Wärmestrahlung des Experimentators geschützt; der Schirm steht auf drei Spitzen, so dass völlig freie Luftbewegung an der Aussenwand des calorimetrischen Gefässes stattfinden kann.

Fig. 1.
$\frac{3}{10}$ nat. Grösse.

Das Wasser des Calorimeters wird fortwährend durch einen zwischen dem Verbrennungsraum und dem Schlangenrohr auf und ab gehenden ringförmigen Rührer in Bewegung gehalten, welche Bewegung durch eine kleine elektromagnetische Maschine bewirkt wird (siehe die Tafel dieses Bandes).

Die das calorimetrische Gefäss bedeckende Ebonitplatte hat vier Oeffnungen; die eine dient zur Befestigung des Thermometers, durch die zweite mündet das Schlangenrohr aus, und die beiden andern dienen als Durchgang für die den ringförmigen Rührer führenden dünnen Metalldrähte.

### 3. Behälter für Sauerstoff.

Der für die Verbrennung nöthige Sauerstoff wurde dem Calorimeter von dem schon in Band I, Seite 31 beschriebenen und daselbst (Tafel II *M N*) abgebildeten Apparate zugeführt. Derselbe ist so eingerichtet, dass der Sauerstoff mit unveränderter Geschwindigkeit aus demselben zum Calorimeter gelangt, unabhängig von der Aenderung der Wasserhöhe im Gasbehälter *M* und in dem Wasserbehälter *N*. Die Geschwindigkeit wird durch die Lage des Behälters *N* bestimmt, und letzterer wird deshalb in die für den verlangten Sauerstoffstrom nöthige Höhe gebracht; einmal für eine bestimmte Reihe von Versuchen eingestellt, giebt dann der Gasbehälter stets in derselben Zeit eine gleich grosse Menge Sauerstoff. Am angegebenen Orte habe ich die Behandlung dieses Gasbehälters beschrieben, und geht daraus hervor, wie derselbe sowohl entleert, als mit Gas gefüllt werden kann, ohne dass der Platz der Gefässe geändert werden müsste. Auf der dem vorliegenden Bande beigefügten Tafel sind die Behälter mit *A* und *B* bezeichnet.

Der aus Kaliumchlorat dargestellte Sauerstoff wird vor dem Eintritt in den Behälter durch concentrirte Kalilösung gereinigt; beim Austritt aus demselben wird er getrocknet, bevor er in das Calorimeter einströmt. Wie schon oben angegeben, ist die Sauerstoff zum Calorimeter leitende Röhre an einer Stelle in der Nähe des Calorimeters eingeengt, entweder durch ein Capillarrohr oder durch in die Leitungsröhre eingepresste Baumwolle, um die Druckschwankungen des Gasstromes zu vermeiden.

---

### 4. Behälter für die zu verbrennenden Gase.

Während der für den Sauerstoff bestimmte Behälter mit Wasser gefüllt ist, dient ein mit Quecksilber gefüllter Apparat zur Aufnahme des zu verbrennenden Gases; derselbe ist auf der Tafel mit *C* und *D* bezeichnet. Er besteht aus zwei Gefässen *C* und *D*, von welchen *C* das zu untersuchende Gas

durch Quecksilber abgesperrt enthält, $D$ dagegen das zum Verdrängen des Gases nöthige Quecksilber. Der Inhalt von $C$ ist etwa 3 Liter, derjenige von $D$ dagegen nur 1 Liter, weil selten mehr als 1 Liter Gas in jedem Versuche benutzt wird. Die Aufgabe des ganzen Apparates ist nun, während der Dauer eines jeden Versuches das Gas aus dem Behälter $C$ mit unveränderter Geschwindigkeit zu verdrängen, und ferner für die verschiedenen Gase die verlangte Geschwindigkeit zu gestatten.

Das constante Ausströmen wird dadurch erreicht, dass das Gefäss $D$ als Mariotte'sche Flasche eingerichtet ist; die zum Ersatz des ausfliessenden Quecksilbers nöthige Luft dringt durch das Rohr $b$ ein, welches nahe an dem Boden endet. Um der stark stossenden Bewegung des Quecksilbers, welche der Durchgang der Luft durch dasselbe bewirkt, vorzubeugen, ist erstens am unteren Ende der Röhre eine seitliche enge Oeffnung angebracht und zweitens die obere Mündung der Röhre sehr eng ausgezogen, so dass die Luft nur langsam ausströmen kann; man verengt diese Mündung so stark, dass beim Ablaufen des Quecksilbers nur kleine Luftblasen sich bilden; alsdann arbeitet der Apparat eben so leicht und ruhig, als wäre er mit Wasser gefüllt.

Eine Aenderung der Ausströmungsgeschwindigkeit lässt sich dadurch herstellen, dass man am eisernen Hahn $c$ Glasröhren $d$ von verschiedenem Durchmesser mittelst eines kurzen Kautschukrohres anbringt und dieselben so wählt, dass sie von 0,5 bis 1 Liter Quecksilber in zehn Minuten durchlaufen lassen, wenn das Rohr $b$ im Behälter angebracht ist; man wählt alsdann für den speciellen Versuch diejenige Röhre, welche die gewünschte Quantität Quecksilber ablaufen lässt.

Vom Behälter $D$ fliesst das Quecksilber in die oben offene Röhre $e$, welche unten mit dem Behälter $C$ in Verbindung steht; die Druckvermehrung macht sich am Quecksilbermanometer $k$ bemerklich. Sind nun die Hähne $g$ und $h$ geöffnet, dagegen $i$ geschlossen, so strömt die Luft durch erstere aus dem Behälter; durch Einstellung des Hahnes $h$ kann man nun dem Gase einen solchen Widerstand leisten, dass ein bestimmter Ueberdruck, z. B. von 2 Centimeter, im Behälter entsteht und sich folglich unverändert hält, so lange die Ausströmung des Quecksilbers

fortdauert. Man schliesst nun gleichzeitig den Hahn *c* und *g*, lässt aber den Hahn *h* in unveränderter Stellung; der Apparat ist alsdann für den Versuch vorbereitet, denn sobald man die Hähne *c* und *g* öffnet, wird die Ausströmung des Gases auch unter demselben Ueberdruck wie vorher geschehen.

Um den Gasbehälter mit Gas zu füllen, benutzt man die Hähne *i* und *l*; wenn sie beide offen sind, fliesst das Quecksilber aus *A*, und dringt die Luft durch *i* hinein.

---

## 5. Universalbrenner für flüchtige organische Körper.

Schon im Band II, Seite 349 ff. habe ich den Universalbrenner für flüchtige organische Körper beschrieben; durch denselben können fast alle Verbindungen, deren Siedepunkt nicht sehr hoch ist, als Dampf verbrannt werden, und zwar entweder beim Siedepunkt oder bei einer unterhalb desselben liegenden Temperatur; im letztern Falle wird der Körper durch einen Luftstrom unter zweckmässiger Erwärmung vergast. Da man für die den Dampf des Körpers aufnehmende Luft entweder reinen oder mit Sauerstoff gemischten Stickstoff, sowie auch Wasserstoff benutzen kann, so wird es durch den Universalbrenner möglich, theils solche Körper, deren Flamme sonst sehr russend ist, und die, in Sauerstoff verbrannt, die Brennöffnung mit Graphit ausfüllen würden, in zweckmässiger Weise zu verbrennen, theils aber auch solche Körper, die an und für sich nicht brennbar sind, wie viele Haloidverbindungen, z. B. Chlorkohlenstoffe, Chloroform u. s. w., der vollständigen Verbrennung zu unterwerfen, was vor Anwendung des Universalbrenners nicht erreichbar schien.

Die umstehende Figur giebt ein Bild des Universalbrenners um die Hälfte verkleinert. Die zu verbrennende Flüssigkeit befindet sich im kleinen Glasbehälter *a*; durch einen Docht von gereinigter Baumwolle oder Asbest zieht sich die Flüssigkeit durch die Röhre *b*, welche die Fortsetzung von *a* bildet, in die Höhe und wird hier erwärmt. Die Röhre *b* ist nämlich von einer etwas erweiterten Glasröhre *d* umgeben, und zwischen

beiden befindet sich eine aus dünnem Platindraht gebildete Spirale, deren Enden *e* und *f* sind. Wird ein elektrischer Strom durch diese Spirale geführt, so kann die Temperatur der Flüssigkeit im Dochte der Röhre *b* auf beliebige Höhe gebracht werden; die Röhre *d* ist mit einigen Lagen von weichem Papier umhüllt, um gegen starke Abkühlung geschützt zu sein. Wenn die Temperatur den Siedepunkt des Körpers erreicht hat, so entwickelt sich der Dampf desselben mit einer Geschwindigkeit, die von der Stärke des elektrischen Stromes abhängig ist, denn diese liefert die zur Bildung des Dampfes nöthige Wärmemenge. So lange der elektrische Strom seine Stärke nicht ändert, wird auch die Entwicklung des Dampfes völlig constant sein, und die Flamme am Ende der Brennöffnung *h* ihre Grösse nicht ändern. Durch einen Regulator in der elektrischen Stromleitung kann die Flamme auf beliebige Grösse gebracht werden, und diese ändert sich dann später nicht während der ganzen Dauer des Verbrennungsversuches. Um eine Condensation des Dampfes auf dem Wege von *b* bis *h* zu verhindern, ist ein doppelter silberner Draht in der aus ganz dünnem Platinblech geformten Röhre *h* eingepresst; durch Berührung mit der durch die Flamme stark erhitzten Röhre *h* erwärmt sich der Silberdraht in seiner ganzen Länge von *h* bis *b* und verhindert in dieser Weise die Abkühlung des Dampfes, ohne dass durch diese Wärmebewegung eine Aenderung der dem Calorimeter zugeführten Wärmemenge entsteht.

Fig. 2. ½ nat. Grösse.

Will man zur Verflüchtigung des zu brennenden Körpers einen Gasstrom benutzen, um entweder dem Dampfe eine für die Verbrennung zweckmässige Dichte zu geben, oder um denselben durch Beimischung von Wasserstoff brennbar zu machen,

so wird derselbe durch die Oeffnung *g* des unteren Glasbehälters eingeführt. Man regelt dann einerseits die Stärke des Gaszuflusses, andererseits diejenige des erwärmenden elektrischen Stromes, bis die Flamme eine zweckmässige Grösse erhält, russfrei brennt und keinen Graphit in der Brennöffnung absetzt. Zu diesem Zwecke wird der Brenner in ein mit einem Aspirator verbundenes, unten offenes Glasgefäss gesteckt, in welchem dann die Verbrennung unter denselben Umständen stattfindet, wie später im Verbrennungsraume des Calorimeters. Einmal geregelt, findet keine Aenderung in der Verbrennung statt, so lange der Luftstrom und der elektrische Strom constant erhalten werden. Die Temperatur des Dampfes wird selbstverständlich niedriger sein, als der Siedepunkt der Flüssigkeit; wie der Einfluss dieser Erniederung berücksichtigt wird, werde ich unten auseinandersetzen.

Die Befestigung des Universalbrenners im Calorimeter geschieht in folgender Weise. In dem Kautschukstöpsel *i*, der die Oeffnung *b* des Calorimeters schliesst, ist ein kurzes Glasrohr *k* angebracht; der innere Durchmesser desselben ist etwa 2 Mm. grösser als der äussere Durchmesser der Röhre *b*, und zwischen den beiden Röhren bildet ein dünner Kautschukring eine luftdichte und feste Verbindung. Die Lufthülle zwischen der Röhre *k* und der verjüngten Röhre *b*, die ausserdem mit Glaswolle gefüllt ist, bildet gleichzeitig eine Isolation für die Wärme der Röhre *b*. Der letzte Theil der Brennröhre *h* ist aus ganz dünnem Platinblech gefertigt und in die Glasröhre *b* eingeschmolzen.

Durch die Oeffnung des Kautschukstöpsels *i*, ausserhalb der Röhre *k*, ist das Rohr *l* eingesetzt, durch welches der für die Verbrennung nöthige Sauerstoff in den Verbrennungsraum gelangt; das obere Ende dieser Röhre ist mit einer etwas weiteren, oben geschlossenen Glasröhre überdeckt, um eine vollständige Vertheilung des Sauerstoffstromes zu bewirken.

Die Fortsetzung des Kautschukstöpsels bildet ein durchbohrter Korkcylinder *m* von etwas geringerem Durchschnitt, welcher zur Befestigung der Röhre *n* von dünnem Platinblech dient; letztere umschliesst die beiden Röhren, welche Wasserstoff und den zu brennenden Dampf liefern, und bezweckt, eine vollständigere Ausnutzung des Sauerstoffs zu erzielen; auch ist

die Röhre *n* bis zum unteren Ende der Röhre *h* hinauf mit Glaswolle gefüllt. Der Sauerstoffstrom wird so geregelt, dass die aus dem Calorimeter austretenden Verbrennungsprodukte noch etwa 50 Procent freien Sauerstoff enthalten.

---

## 6. Absorptionsapparate.

Da die Absorptionsapparate für jeden Verbrennungsversuch 2 bis 4 Gramm Kohlensäure während der 10 bis 15 Minuten, in welchen die Verbrennung stattfindet, aufnehmen müssen, so ist ein grösserer Absorptionsapparat nothwendig, zumal da in derselben Zeit der unbenutzte Sauerstoff, welcher etwa 2 Liter beträgt, denselben durchströmen muss.

Wenn der brennende Körper nicht Chlor, Brom, Jod oder Schwefel enthält, so streichen die Verbrennungsprodukte erst durch ein oder zwei U-förmige Röhren (auf der Tafel mit 3 bezeichnet), die mit Chromsäure und $SO_4H_2 + 2H_2O$ getränkte Bimssteine enthalten; in denselben werden dann die Stickstoffoxyde, welche fast stets in geringer Menge auftreten, zurückgehalten. Ist der Körper stickstofffrei und können die Stickstoffoxyde folglich nur von dem dem Sauerstoff beigemischten Stickstoff entstehen, so ist die Menge derselben immer sehr gering; wenn aber der Körper Stickstoff enthält, so steigt die Menge der Stickstoffoxyde; der grösste Theil derselben condensirt sich dann mit dem Wasserdampf im Verbrennungsraum, und muss der Einfluss derselben bei der Berechnung der Versuche berücksichtigt werden.

Vom Stickstoffoxyd gereinigt, geht alsdann der Luftstrom durch den Trockenapparat, welcher ebenfalls aus zwei U-förmigen Röhren (4 und 5 der Tafel), besteht; die erste derselben enthält Chlorcalcium, die zweite mit concentrirter Schwefelsäure getränkte Bimssteine.

Der für die Kohlensäure bestimmte Theil des Absorptionsapparats besteht aus einem Liebig'schen Kugelapparat mit Kalilösung und zwei U-förmigen Röhren mit festem Kalihydrat (mit 6, 7 und 8 in der Tafel angegeben). Der Kugelapparat wird

durch die beistehende Zeichnung besonders wiedergegeben; die vier unteren gleich grossen Kugeln sind durch enge Röhren verbunden, um eine intensive Absorption hervorzubringen; ferner hat der Apparat eine Kugel auf der Zuleitungsröhre und zwei Erweiterungen auf der Ableitungsröhre; der Inhalt jeder Kugel beträgt etwa 8 Cubikcentimeter. Die benutzte Kalilösung enthält 40 Procent Kalihydrat und ist demnach durch Lösung von zwei Theilen festem Kalihydrat in drei Theilen Wasser dargestellt. Der Apparat wird mit etwa 50 Gramm der Lösung beschickt, und enthält also eine hinlängliche Kalimenge zur Absorption von 7—8 Gramm Kohlensäure, d. h. etwa 2—3 Mal soviel als jede Verbrennung liefert. Für jeden Versuch wird der Apparat mit frischer Lauge gefüllt. Durch die starke Absorption erhitzt sich selbstverständlich der Kaliapparat und die durchstreichende Luft tritt mit Wasserdampf gesättigt aus dem Apparat; um das Absetzen von Feuchtigkeit in der Ableitungsröhre *a* zu verhindern, ist in dieselbe ein aus zusammengerollten Filtrirpapier geformter Cylinder eingeschoben, welcher alsdann die möglicher Weise sich absetzende Flüssigkeit aufsaugt.

Fig. 3. ½ nat. Grösse.

Die fortgehende Luft wird durch die mit festem Kalihydrat gefüllten Röhren getrocknet. Die Wassermenge, welche diese Röhren aufnehmen sollen, ändert sich mit der Temperatur der Kalilösung des Kugelapparats und mit der Luftmenge, welche während des Versuchs und im Laufe von 15 Minuten nach Abschluss der Verbrennung dieselben passiren muss; die Gewichtszunahme der ersten Röhre liegt gewöhnlich zwischen 0,08 und 0,15 Gramm; dagegen ist die Gewichtszunahme der zweiten Kaliröhre, selbst bei einer Absorption von 3—4 Gramm Kohlensäure im Kugelapparate, nur etwa 0,002 Gramm; die

geringe Gewichtszunahme der zweiten Röhre ist somit eine Garantie für die vollständige Absorption. Um eine so intensive Absorption in der ersten Kaliröhre zu erreichen und um diese für eine grössere Anzahl von Versuchen anwendbar zu machen, ohne dass eine Erneuerung des Inhalts derselben nothwendig wird, ist die erste Kaliröhre in folgender Weise mit Kalihydrat gefüllt. Der dem Kugelapparate zugewandte Schenkel der Röhre enthält von *a* bis *b* grobe Stücke Kalihydrat; der untere Theil der Röhre, so wie auch der grösste Theil des anderen Schenkels von *b* bis *c*, Kalihydratkörner von etwa 2 Millimeter Durchmesser, und der letzte Theil des zweiten Schenkels oberhalb *c* schliesslich Kalihydratpulver von etwa 1 Millimeter Durchmesser. Die zur Füllung der Apparate nöthigen Grössen von Kalihydrat werden durch Pulverisation einer grössern Menge festen Kalihydrats und darauf folgende Trennung der verschieden grossen Körner durch zwei Eisendrahtsiebe von zweckmässiger Weite dargestellt. Die die Kaliröhre durchziehende Luft giebt ihre grösste Wassermenge an die ersten Schichten Kalihydrat ab; wären diese nicht aus grobkörnigen Stücken gebildet, so würde die Röhre schon nach ein oder zwei Versuchen durch die Wasseraufnahme verstopft werden; nun aber nehmen die groben Kalistücke die Feuchtigkeit auf ihrer Oberfläche auf, ohne zu zerfliessen und erst nach oftmaliger Benutzung erweichen sie, doch braucht der Inhalt der Röhre nicht eher erneuert zu werden, als bis die groben Stücke zerfliessen und dadurch den Durchgang der Luft erschweren. Dass der beiweitem grösste Theil des Dampfes in diesem Theil der Röhre aufgenommen wird, ist daraus ersichtlich, dass im übrigen Theil der Röhre, ausgenommen einer kleinen Schicht unter dem erst genannten Theil, kein Aneinanderhaften der Kalihydratkörner stattfindet, so dass der Rest des Inhalts sich ausschütten lässt. Zwischen den verschiedenen Schichten der Röhre ist etwas Baumwolle angebracht und oberhalb der Schicht mit dem feingepulverten Kalihydrat befindet sich eine Schicht festgepresster

Fig. 4. ½ nat. Grösse.

Baumwolle zur Filtrirung der Luft. Der Inhalt der zweiten Kaliröhre besteht aus etwa 2 Millimeter grossen Körnern von Kalihydrat und wird nur sehr selten erneuert, da die Menge des in derselben absorbirten Wasserdampfes für 100 Versuche nur einige Decigramm beträgt. —

Wenn der zu untersuchende Körper andere Bestandtheile als Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff, z. B. Chlor, Brom, Jod oder Schwefel enthält, so werden ausser den genannten noch besondere Absorptionsapparate benutzt, deren Beschreibung den entsprechenden Versuchen vorausgeschickt werden wird.

---

## 7. Aspirator.

Die soeben beschriebenen Absorptionsapparate, sowie auch die Verengungen der Leitung zur Entfernung der Schwankungen im Luftdruck (siehe oben), welche durch den Absorptionsapparat bedingt werden, setzen dem Luftstrom einen beträchtlichen Widerstand entgegen, und muss zur Ausgleichung desselben, damit der Druck im Calorimeter gleich dem äusseren Luftdruck wird, ein Aspirator benutzt werden.

Wie alle übrigen Theile des ganzen Apparats ist auch der Aspirator so einzurichten, dass er leicht auf die nöthige Druckdifferenz eingestellt werden kann und dann constant während der Dauer des Versuchs wirkt. Man erreicht dieses durch Benutzung eines Mariotte'schen Gefässes mit einer Abflussröhre, deren Länge leicht sich ändern lässt.

Der Aspirator ist auf der Tafel dieses Bandes abgebildet und mit *G* bezeichnet. In der etwa 6 Liter grossen Flasche mündet das die Luft führende Rohr *a*, welches mit einem Hahn verschliessbar ist, bis zum Boden des Gefässes. In der seitlichen, durch den Hahn *b* verschliessbaren Ausflussöffnung ist ein etwa 0,5 Meter langes, vertical hängendes Rohr *c* angebracht; dasselbe ist von einer weiteren, unten geschlossenen Röhre *d* umgeben, so dass das aus dem Gefässe ablaufende Wasser nicht direkt in den Behälter fliessen kann, sondern erst

die Röhre *d* bis zum Rande füllen muss, über welchen es dann abfliesst. Die wirksame Druckhöhe des Aspirators reicht folglich nur von dem verticalen Unterschied zwischen dem unteren Ende der Röhre *a* und der Mündung der Röhre *d*; letztere ist durch ein Gewicht contrabalancirt und kann daher leicht auf- und abwärts bewegt werden, bis die gewünschte Druckhöhe erreicht ist. Eine Vergleichung des vom Aspirator aufgenommenen Luftvolumens mit dem aus den Gasbehältern zugeführten giebt ein Mittel zur Controlle, ob die Verbrennung unter hinlänglicher Zufuhr von Sauerstoff stattfindet, was der Fall ist, wenn etwa die Hälfte des zum Calorimeter strömenden Sauerstoffs als unbenutzt vom Aspirator aufgenommen wird.

---

## 8. Beschreibung des calorimetrischen Versuchs.

Auf der diesem Bande beigefügten Tafel ist der ganze für einen calorimetrischen Versuch benutzte Apparat gezeichnet. Derselbe wird in folgender Weise benutzt: *AB* ist der Sauerstoff liefernde Theil des Apparats (vgl. Seite 13); sind die Hähne *a*, *b* und *c* geöffnet, *d* dagegen geschlossen, so strömt die Luft aus dem Behälter *B* mit constanter Geschwindigkeit; der Dreiwegshahn *a* wird so gestellt, dass der Sauerstoff die zum Trocknen bestimmten Röhren 1 und 2 durchströmt, von denen die erste Schwefelsäurehydrat, die zweite Kalihydrat enthält. Das den Sauerstoff verdrängende Wasser fliesst vom Behälter *A* durch die mit dem Hahn *b* verbundene Röhre in den Behälter *B*, während atmosphärische Luft durch den Hahn *c* in den Behälter *A* eindringt; nach vorhergehenden Versuchen kennt man die Geschwindigkeit, mit welcher der Sauerstoff ausströmt, wenn der Behälter *A* in bestimmter Höhe angebracht ist, und man kann folglich mittelst einer am Stativ befindlichen Theilung denselben etwa so einstellen, dass er in der Minute die für den Versuch zweckmässige Sauerstoffmenge liefert. Da die den Sauerstoff zum Brenner leitende Röhre in der Nähe der Röhre (*F*, *a*) stark eingeengt ist, um das Schwanken des Luftstromes zu verhindern, so hat der Sauerstoff im Behälter *B* stets einen

bedeutenden Ueberdruck, je nach der Höhe des Behälters *A* von 10 bis 20 Centimeter.

*CD* ist der Quecksilbergasometer zur Aufnahme für die zu untersuchenden Gase (vgl. Seite 13). Werden die Hähne *l*, *m* und *i* geöffnet, die übrigen geschlossen, so kann der vorher mit Quecksilber gefüllte Behälter *C* mit dem zu untersuchenden, reinen und trocknen Gase durch die Mündung *i* gefüllt werden. Enthält das Gas mehr als ein Atom Kohlenstoff im Molecül, so wird dasselbe gewöhnlich mit trockner und kohlensäurefreier atmosphärischer Luft oder gleichzeitig mit atmosphärischer Luft und Sauerstoff verdünnt, damit dasselbe russfrei verbrennen kann. Wenn die Hähne *l* und *i* geschlossen, dagegen *c*, *f*, *g*, *h*, *k* und *m* geöffnet werden, so fliesst das Quecksilber mit constanter Geschwindigkeit aus dem Behälter *D* durch das Rohr *e* in den Behälter *C* und verdrängt die Luft aus demselben durch *g* und *h* zum Brenner. Die Geschwindigkeit des Gasstromes wird durch die am Hahn *c* befestigte Röhre *d* bestimmt, und man wählt natürlich diejenige, durch welche ein solches Volumen Quecksilber in der Minute abfliessen kann, dass der Gasstrom die gewünschte Stärke annimmt. Durch Drehung des Hahns *h* wird nun dem Gasstrome ein solcher Widerstand geleistet, dass der Ueberdruck im Behälter *C* 2 bis 3 Centimeter Quecksilber entspricht, was am Manometer *k* beobachtet wird. Dadurch ändert sich die Ausströmungsgeschwindigkeit des Gases nicht, die allein von der aus *D* in der Minute abfliessenden Quecksilbermenge bestimmt wird, aber der Gasstrom wird dadurch von allen Schwankungen befreit. Nach Einstellung des Apparates schliesst man die Hähne *c* und *g*, und erhält man dann später beim Oeffnen derselben einen Gasstrom von der vorher bestimmten Stärke, welcher während der Dauer des Versuches constant bleibt.

*F* stellt das Calorimeter mit dem in demselben befestigten Universalbrenner *abc* dar; *d* ist das etwa 3 Liter grosse calorimetrische Gefäss (vgl. Seite 11); dasselbe ist mit dem oben und unten offenen Ebonitschirm *e* umgeben und mit einer gleichartigen Platte bedeckt; in der Zeichnung ist der Schirm *e* durchschnitten gedacht. In dem Deckel ist das Thermometer *g* befestigt; ein ähnliches (*h*) hängt neben dem Calorimeter, um die

Temperatur der Luft anzugeben. Der Rührapparat ist an der Stange *f* befestigt, welche von der elektromagnetischen Maschine *E* fortwährend vertical auf- und abwärts bewegt wird. Durch den Universalbrenner tritt das zu verbrennende Gas (respective Dampf) und der nöthige Sauerstoff in das Calorimeter ein, während die gasförmigen Verbrennungsproducte aus der Mündung *i* der Platinspirale des Calorimeters zum Absorptionsapparate abfliessen.

Wenn der zu verbrennende Körper nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff besteht, so enthält die Röhre *3* Chromsäure und Schwefelsäure, *4* Chlorcalcium und *5* concentrirte Schwefelsäure, welche drei Röhren den Wasserdampf und etwaige Stickstoffoxyde zurückhalten; *6* ist der Liebig'sche Kugelapparat mit 40 procentiger Kalilösung, *7* und *8* zwei Röhren mit festem Kalihydrat (vgl. Seite 19). Zuletzt gehen die Gase zum Aspirator. Sind die Hähne *a* und *b* desselben geöffnet, so saugt derselbe die Luft aus den Absorptionsapparaten mit constantem Druck, folglich auch mit constanter Geschwindigkeit; dieselbe kann durch Senken oder Heben der Röhre *d* vermehrt oder vermindert werden, und man giebt der Röhre *d* eine solche Stellung, dass der Druck im Calorimeter, welcher am Wassermanometer *n* sichtbar ist, etwa 1 Centimeter geringer, als derjenige der äusseren Luft wird.

Ist der zu untersuchende Körper gasförmig und wird er demgemäss im Behälter *C* aufbewahrt, so beginnt der Versuch mit der Wahl einer Ausflussröhre *d* für den Behälter *D*, welche dem in der Minute zu verbrennenden Gasvolumen entspricht; man regulirt dann den Hahn *h*, bis das Gas im Behälter *C* einen Ueberdruck von 2 bis 3 Centimeter Quecksilber zeigt. Alsdann wird der Behälter *A* des Sauerstoff liefernden Apparates in diejenige Höhe gebracht, welche einen der Flamme des brennenden Gases entsprechenden Sauerstoffstrom liefert, d. h. eine doppelt so grosse Quantität als die theoretisch hinreichende. Da die beiden Apparate, wenn sie einmal auf einen bestimmten Gasconsum eingestellt sind, sich nicht ändern, so ist eine solche Einstellung nur einmal für jede Versuchsreihe nothwendig.

Ist der zu untersuchende Körper nicht gasförmig,

so wird er in den Behälter des Universalbrenners gefüllt; die Verflüchtigung desselben geschieht alsdann durch die Wärme des galvanischen Stromes, welcher durch die Spirale des Brenners geleitet wird; die Leitungsdrähte der Spirale (in der Zeichnung mit *c* angedeutet) werden mit einem Regulator verbunden, so dass man dem galvanischen Strome die nöthige Stärke ertheilen kann. Gewöhnlich werden zwei Bunsen'sche Elemente benutzt; für Körper mit höherem Siedepunkt sind oft drei solche Elemente erforderlich, während eins hinreichend ist, wenn der Körper sehr flüchtig ist. Gewöhnlich wird die Vergasung durch einen mit Sauerstoff gemischten Luftstrom unterstützt; man benutzt dann entweder den Quecksilbergasometer oder zweckmässiger ein dem Sauerstoffapparat ähnliches System; aber in allen Fällen wird der Luftstrom bei *b* in den Brenner eingeführt. Man regulirt nun den galvanischen Strom und den Luftstrom, so dass die Flamme des Brenners eine zweckmässige Grösse und Reinheit zeigt; wenn dann noch der Sauerstoffapparat nach der Flamme geregelt worden ist, so ist alles vorbereitet, um ohne fernere Regulirung eine Verbrennung wiederholt unter denselben Umständen vollziehen zu können.

Nachdem die Wassermenge des Calorimeters in demselben abgewogen, der Calorimeter an seinen Platz gebracht, Rührapparat und Thermometer in denselben eingesteckt, die Verbindung mit den Absorptionsapparaten bewerkstelligt worden ist, wird die elektromagnetische Maschine in Bewegung gesetzt, um eine gleichförmige Temperatur des Wassers zu erzielen. Darauf wird die untere, für den Universalbrenner bestimmte Oeffnung des Calorimeters durch einen Kautschukstöpsel geschlossen und die Hähne *a* und *b* des Aspirators geöffnet, wodurch ein starker (20 — 30 Centimeter Wasser) negativer Druck im ganzen System eintritt; wenn dann der Hahn *a* wieder geschlossen wird, und der Druck am Manometer *n* sich nicht ändert, so sind alle Verbindungen luftdicht hergestellt.

Arbeitet man mit nicht gasförmigen Körpern, so wird sofort der galvanische Strom geschlossen, um die Erwärmung desselben hervorzubringen; ein bis zwei Minuten später wird der zur Verflüchtigung zu benutzende Luftstrom zugeführt, und die Flamme entwickelt sich dann in der vorher regulirten Grösse.

Nach diesen Vorbereitungen beginnt die calorimetrische Messung bei einem Minutenschlage der Secundenuhr mit der Ablesung der Temperatur der Luft und des Calorimeters; letztere wird nach zwei und drei Minuten wiederholt, so dass drei Beobachtungen für die Berechnung der Temperatur des Calorimeters beim Ende der vierten Minute, wo die Verbrennung im Calorimeter anfangen soll, vorliegen; man darf das Anklopfen der Thermometer vor jeder Ablesung nicht vergessen, weil sonst keine genauen Angaben erreicht werden.

Im Laufe dieser vier Minuten ist die Verbrennung des zu untersuchenden Körpers in der vorher regulirten Stärke eingeleitet; man notirt den Inhalt der beiden Gasbehälter *B* und *C*, öffnet nach dem Ablauf der vierten Minute den Hahn *a* des Aspirators und steckt den Universalbrenner durch die untere Oeffnung des Calorimeters, in welcher er luftdicht anschliesst. Man beobachtet dann das Manometer *n*, welches den Luftdruck im Calorimeter angiebt, und durch Heben oder Senken der Röhre *d* des Aspirators wird der Druck des Calorimeters so regulirt, dass das Manometer einen negativen Druck von etwa 1 Centimeter Wasser zeigt.

Alles bleibt dann während der Dauer der Verbrennung im Calorimeter unverändert, sowohl das Zufliessen des Sauerstoffs und des Gases vom Behälter *C*, als auch die durch den galvanischen Strom hervorgebrachte Dampfentwicklung im Universalbrenner, sowie auch der Abfluss des Aspirators. Die völlige Regelmässigkeit der Verbrennung ist an dem Manometer erkennbar, denn jede Unregelmässigkeit in der Verbrennung würde sich als eine starke Verschiebung im Wasserstand desselben kundgeben; letzterer ändert sich aber nicht und zeigt einen durchaus gleichförmigen Druck im Calorimeter. Sollte im Laufe des Versuches eine geringe Druckänderung eintreten, was durch die regelmässige Temperaturerhöhung des Calorimeters oder einer geringen Abweichung im Widerstande der Absorptionsapparate verursacht werden kann, so wird diese durch eine kleine Verstellung der Röhre *d* des Aspirators ausgeglichen. Eine Beobachtung der Temperaturzunahme des Calorimeters zeigt dann auch, dass dieselbe der Zeit proportional ist.

Wenn die Temperatur des Calorimeters die gewünschte

Höhe erreicht hat, wird die Verbrennung durch Schliessen des Hahnes *g* am Behälter *C* unterbrochen, der Universalbrenner aus dem Calorimeter entfernt und durch den mit einer Glasröhre durchstochenen Kautschukstöpsel *m* ersetzt; die Röhre ist mit den Absorptionsapparaten *9* und *10* verbunden, von welchen *9* festes Kalihydrat und *10* eine 40 procentige Kalilösung enthält; der fortwährend wirksame Aspirator zieht dann einen Strom kohlensäurefreie und trockne atmosphärische Luft durch das Calorimeter und sämmtliche Absorptionsapparate *3* bis *8*. Man regelt durch die Röhre *d* die Wirkung des Aspirators in der Art, das etwa 160 Cubikcentimeter Gas in der Minute in denselben eintreten; den Apparat lässt man 15 Minuten lang unverändert, während welcher Zeit die Temperatur jede drei Minuten abgelesen wird. Selbstverständlich sind auch die Hähne *a* und *b* des Sauerstoffbehälters, sowie *c* des Gefässes *D* geschlossen und der galvanische Strom unterbrochen worden. Der Gasstrom wird nach der an den Gefässen *B* und *C* angebrachten Scala notirt, denn es bedarf für denselben nur eine approximative Messung.

Nach Verlauf der genannten 15 Minuten ist der Versuch beendet; die einzelnen Theile werden auseinandergenommen, und die Absorptionsapparate *6*, *7* und *8* zur genauen Wägung hingestellt.

Enthält der zu untersuchende Körper andere als die obengenannten Bestandtheile, sowie Chlor, Brom, Jod oder Schwefel, so sind einige besondere Vorrichtungen nöthig, die ich gleichzeitig mit den betreffenden Versuchsdaten beschreiben werde.

---

## III.

## Entwicklung der Formeln für die Berechnung der Versuche.

Die Berechnung der in den calorimetrischen Versuchen durch die Verbrennung der zu untersuchenden Körper entwickelten Wärmemenge, sowie auch der Bildungswärme der-

selben, geschieht am Zweckmässigsten nach den im Folgenden entwickelten allgemeinen Formeln.

---

## 1. Temperaturerhöhung des Calorimeters.

Die an das Calorimeter abgegebene Wärme folgt aus der Differenz zwischen der Temperatur desselben beim Schluss und beim Anfang des Verbrennungsversuches. Um diese mit der wünschenswerthen Genauigkeit zu erhalten, wird die Temperatur drei Mal, nämlich vier, zwei und eine Minute vor Beginn der Verbrennung abgelesen; aus diesen Beobachtungen berechnet man die Anfangstemperatur und zwar mit Hülfe der Methode der kleinsten Quadrate nach der Formel

$$t_0 = t_1 + \tfrac{1}{2}(t_2 - t_4), \qquad (1)$$

eine weitere Ablesung drei Minuten vor dem Beginn giebt keine grössere Genauigkeit, denn die genannte Methode führt auch für viermalige Beobachtung zu derselben Formel.

Nach Beendigung der Verbrennung wird die Temperatur im Verlaufe von 15 Minuten alle drei Minuten abgelesen; zwar brauchen die Beobachtungen nicht nothwendig so weit ausgedehnt zu werden, um die nöthige Genauigkeit zu erreichen; aber da die Verdrängung der Verbrennungsproducte aus dem Calorimeter einen solchen Zeitaufwand erfordert, so ist es zweckmässiger, auch die Temperaturbeobachtungen auf ein grösseres Intervall sich erstrecken zu lassen. Für die Berechnung der wahren Temperatur beim Schluss der Verbrennung benutze ich die Beobachtungen 6, 9, 12 und 15 Minuten nach demselben, und die gesuchte Temperatur wird alsdann ebenfalls nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet:

$$t_0 = 1{,}3\, t_6 + 0{,}6\, t_9 - 0{,}1\, t_{12} - 0{,}8\, t_{15}. \qquad (2)$$

In dieser Art sind nun die in den später folgenden Versuchsdaten angegebenen Temperaturen beim Beginn und Schluss des Versuches berechnet.

---

### 2. Einfluss der Lufttemperatur auf das Calorimeter.

Da die Verbrennung im Calorimeter durchaus regelmässig ist, so ist auch das Steigen der Temperatur des Calorimeters während der Verbrennung der Zeit vollständig proportional; da das Calorimeter ferner mit der äusseren Luft in direkter Berührung steht, indem es nur durch einen oben und unten offenen cylindrischen Schirm gegen Wärmestrahlung von seiten des Experimentators geschützt ist, und da die Temperatur der Luft im Arbeitsraum während des Versuches ganz constant ist (siehe Band I, Seite 22), so würde wohl die Einwirkung der Luft sich von selber ausgleichen, wenn die Temperatur des Calorimeters beim Beginn und beim Schluss des Versuches gleich stark von der Temperatur der Luft abwiche. Da das Calorimeter durch eine dünne Ebonitplatte gedeckt ist, findet kein wahrnehmbarer Einfluss der Verdampfung des Wassers statt.

Nun kann aber ein kleiner Unterschied zwischen der Temperatur der Luft und der mittleren Temperatur des Calorimeters oft nicht umgangen werden und muss daher der hierher rührende Einfluss berechnet werden. Die grösste Differenz zwischen der Luft und dem Calorimeter überschreitet nicht zwei Grad, und ich habe deshalb dann und wann direkte Versuche angestellt, um den Einfluss der Luft kennen zu lernen. Eine solche Untersuchung muss nämlich öfters angestellt werden, weil die Nullpunkte der beiden Thermometer, der Luft und des Calorimeters sich nicht gleichmässig ändern. Da alle Angaben der Temperatur der Luft und des Calorimeters ohne Correction für die Verschiebung des Nullpunktes gelten, so wurde auch der Einfluss der Lufttemperatur im Laufe der Jahre der Untersuchung ungleich gross gefunden, je nach dem Stande der beiden Nullpunkte. Der allgemeine Ausdruck für diese Berichtigung ist

$$\varphi = \left(\frac{t_1 + t_2}{2} - T + x\right) g \cdot y, \quad \ldots\ldots\ldots (3)$$

wo $t_1$ und $t_2$ die Temperatur des Calorimeters beim Beginn und Schluss des Versuches, $T$ diejenige der Luft, $g$ die Dauer des Versuches in Minuten bezeichnen, $x$ und $y$ zwei Constanten

sind, welche durch direkte Versuche gemessen werden; für die Constante $y$, welche den Abkühlungscoefficient des Calorimeters angiebt, wurde von 0,0026° bis 0,0029° pro Minute gefunden, d. h. bei einer Differenz von 1° zwischen der Temperatur des Calorimeters und der Luft beträgt der Einfluss derselben 0,0026° bis 0,0029° pro Minute. Die Berichtigung wird überall nur gering, weil man ziemlich leicht den Versuch so reguliren kann, dass die Temperaturdifferenz nur sehr klein ist. Die speciellen Werthe der Constanten sind bei den entsprechenden Versuchen angegeben.

---

## 3. Wärme des fortgeführten Wasserdampfes.

Der zur Verbrennung nöthige Sauerstoff tritt getrocknet ins Calorimeter ein, während die aus demselben abziehenden Gase mit Wasserdampf bei der Temperatur des Calorimeters gesättigt sind. Da die Verbrennungswärme der Körper unter der Annahme berechnet wird, dass alles gebildete Wasser als Flüssigkeit verdichtet wird, so ist es nothwendig, die latente Wärme der fortgeführten Wasserdämpfe zu berücksichtigen, welche Wärme dem Calorimeter entzogen wird.

Die Menge der aus dem Calorimeter fortgehenden Gase lässt sich in folgender Weise berechnen. Die zu verbrennende Verbindung sei

$$C_a\, H_b\, Cl_c\, O_u\, N_e;$$

wenn nun im Versuche $m$ Molecüle des Körpers verbrannt werden und zur Verbrennung $s$ Molecüle Sauerstoff zugeführt werden, so hat man also für die normale Verbrennung:

| Bestandtheile: | Producte: |
|---|---|
| $m$ Mol. $C_a\, H_b\, Cl_c\, O_u\, N_e$. | $a \cdot m$ Mol. Kohlensäure, |
| $s$ Mol. Sauerstoff, | $c \cdot m$ Mol. Chlorwasserstoff, |
| | $\frac{b-c}{2} m$ Mol. Wasser, |
| | $\frac{e}{2} m$ Mol. Stickstoff. |

Nehmen wir nun an, dass der Chlorwasserstoff vom Wasser im Verbrennungsraume des Calorimeters zurückgehalten wird, dann ist die aus dem Calorimeter entweichende Gasmenge in Molecülen ausgedrückt:

$$a.m + \frac{e}{2} m + s + \frac{u}{2} m - \left(a\,m + \frac{b-c}{4}\, m\right),$$

und besteht aus $a.m$ Mol. Kohlensäure, $\frac{e}{2}$ Mol. Stickstoff und dem Rest des Sauerstoffs. Die Summe der drei Glieder wird

$$s + m\left(\frac{e+u}{2} - \frac{b-c}{4}\right).$$

Bezeichnet nun $l_c$ die latente Wärme eines Molecüls des mit Wasserdampf bei der Temperatur $t_c$ gesättigten Gases, so wird die Wärmemenge, welche dem Calorimeter durch den Wasserdampf entzogen wird,

$$\left[s + m\left(\frac{e+u}{2} - \frac{b-c}{4}\right)\right] l_c.$$

In jedem Versuche werden $m$ Molecüle des Körpers verbrannt, und da dieser Werth aus dem Gewichte $\alpha$ der gebildeten Kohlensäure abgeleitet wird, so kann man

$$m = \frac{\alpha}{44\,.\,a}$$

setzen, denn die Verbindung enthält im Molecül $a$ Atome Kohlenstoff. Wenn die im Versuche durch die Wasserdämpfe fortgeführte Wärme durch $m$ dividirt wird, so findet man den Werth auf ein Molecül des Körpers berechnet oder

$$L = \frac{44\,.\,a}{\alpha}\, s\, l_c + \left(\frac{e+u}{2} - \frac{b-c}{4}\right) l_c \; \ldots\ldots\ldots \; (4)$$

Die Anzahl von $s$ Molecülen Sauerstoff, welche für den Versuch benutzt werden, folgt aus dem gemessenen Volumen; macht dasselbe $k$ Liter mit Wasserdampf bei der Temperatur $t$ und dem Luftdruck $B$ aus, so wird

$$s = k\,\frac{B-b}{760\,(1+\gamma\, t)\; 22{,}34}, \; \ldots\ldots\ldots \; (5)$$

wenn $b$ die Spannung des Wasserdampfes bei der Temperatur $t$ bezeichnet.

Die latente Wärme des in einem Molecül der gasförmigen Verbrennungsprodukte enthaltenen Wasserdampfes kann durch die Formel

$$l_c = \frac{b_c}{B - b_c} 9660^c$$

ausgedrückt werden, wo dann $b_c$ die Dampfspannung bei der Temperatur $t_c$ bezeichnet, und folglich wird

$$\frac{44 . a}{\alpha} s . l_c = \frac{a k}{\alpha} \cdot \frac{44}{22,34} \cdot \frac{B - b}{B - b_c} \cdot \frac{9660 . b_c}{760 (1 + \gamma t)}$$

$$= \frac{a k}{\alpha} \cdot \frac{B - b}{B - b_c} \cdot \frac{b_c}{1 + \gamma t} . 25,034.$$

Nun kann man mit grosser Annäherung für Temperaturen zwischen $16^0$ und $20^0$

$$\frac{b}{1 + \gamma t} = 0,805\, t$$

setzen; denn man findet nach Regnault's Tafeln

| für $t$ | $= 16^0$ | $17^0$ | $18^0$ | $19^0$ | $20^0$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $\frac{b}{(1 + \gamma t) t}$ | $= 0,799$ | 0,799 | 0,800 | 0,805 | 0,810. |

Ferner ist die Temperatur der Luft, diejenige des Sauerstoffs $t$ und die mittlere Temperatur des Calorimeters $t_c$ sehr nahe dieselbe; man kann demnach ohne merklichen Fehler $b$ gleich $b_c$ und $t$ gleich $t_c$ setzen, wodurch

$$\frac{44 . a}{\alpha} s\, l_c = \frac{20,1 . a . k . t_c}{\alpha} = \omega \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (6)$$

wird; und die totale durch den Wasserdampf fortgeführte Wärmemenge wird, auf eine Molecül des verbrennten Körpers berechnet,

$$L = \omega + \lambda = \frac{20,1\, a . k . t_c}{\alpha} + \left(\frac{e + u}{2} - \frac{b - c}{4}\right) l_c \; . \; . \; . \; . \quad (7)$$

Die Grösse $l_c$ oder die latente Wärme des in einem Molecül eines mit Wasserdampf gesättigten Gases enthaltenen Wassers ändert sich mit dem Temperatur- und dem Luftdrucke; die folgende Tabelle giebt dieselbe für die gewöhnlichen Versuchstemperaturen und für 750—770 Mm. Druck berechnet:

| | 17° | 18° | 19° | 20° | 21° |
|---|---|---|---|---|---|
| 750 Mm. | 189ᶜ | 202ᶜ | 215ᶜ | 229ᶜ | 244ᶜ |
| 760 | 187 | 199 | 212 | 226 | 241 |
| 770 | 184 | 196 | 209 | 223 | 238 |

Die Werthe ändern sich nur wenig mit dem Luftdruck, und mit genügender Genauigkeit kann man denjenigen für den mittleren Druck benutzen.

Die Temperatur der vom Calorimeter austretenden Gase ist höchstens einige Zehntel Grade höher als die des Calorimeters, und ich setze deshalb

$$t_c = \frac{t_1 + t_2}{2} + 0{,}5^0 \qquad \text{. . . . . . . . . . . (8)}$$

also um 0,5° höher als die mittlere Temperatur des Calorimeters.

## 4. Temperatur des zu verbrennenden dampfförmigen Körpers.

Wenn der zu untersuchende Körper nicht gasförmig bei gewöhnlicher Lufttemperatur ist, so wird er durch Erwärmung im Universalbrenner (vgl. Seite 16) in den dampfförmigen Zustand versetzt, und zwar wird hierzu in fast allen Versuchen ein schwacher Luftstrom über den erhitzten Körper geleitet, wodurch die Dampfbildung bei einer etwas niedrigeren Temperatur als der Siedepunkt stattfindet; als Vergasungsmittel wird je nach den Umständen Stickstoff, reine atmosphärische Luft oder mit Sauerstoff gemischte benutzt (siehe l. c.). Da eine absolute Bestimmung der Temperatur der Dämpfe nicht nothwendig ist, weil ein Fehler von einigen Graden nur einen äusserst geringen Einfluss auf die Verbrennungswärme ausübt, so kann man die Temperatur in folgender Weise berechnen.

Zur Verflüchtigung der $m$ Molecüle des Körpers werden $m_1$ Molecüle Gas benutzt, für welches im feuchten Zustande ein Volumen $k_2$ gemessen wird; man findet dann wie oben (5)

$$m_1 = \frac{k_2 (B - b)}{760 (1 + \gamma t) 22{,}34} = 0{,}04114 \, k_2$$

wenn der Versuch bei einem Luftdruck von 760 Mm. und bei 18° stattfindet. Die Spannung der Dämpfe bei der gesuchten Temperatur sei $r$; dieselbe wird dann

$$r = 760 \frac{m}{m + m_1} = \frac{760}{\frac{m_1}{m} + 1}.$$

Durch Einführung der gefundenen Werthe für $m$ und $m_1$ findet man

$$r = \frac{760}{0{,}04114\, k_2 . \frac{44 . a}{\alpha} + 1} = \frac{760}{1{,}810 . \frac{a\, k_2}{\alpha} + 1} \quad \ldots\ldots (9)$$

Aus der Spannung $r$ des Dampfes folgt die Temperatur; aber nur für sehr wenige Körper ist die Abhängigkeit genau bestimmt. Ich benutze deshalb für diese Bestimmung die zwar nur annähernd richtige Hypothese, dass die Dampfspannungen der Körper in der Nähe des normalen Siedepunktes gleichgrosse Aenderung für dieselbe Temperaturdifferenz darbieten. Für Wasserdampf zeigt sich nach Regnault's Tabelle folgende Abhängigkeit zwischen dem Druck in Millimetern und der Temperatur

$$760 - r = 1501 \frac{z}{z + 54}, \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (10)$$

wenn $r$ die Dampfspannung bei $z$ Graden unter dem Siedepunkt bezeichnet; man findet nämlich

| $t$ | 80 | 85 | 90 | 95 | 100° |
|---|---|---|---|---|---|
| $z$ | 20 | 15 | 10 | 5 | 0 |
| $r$ | 355 | 434 | 526 | 633 | 760 |
| Regnault | 354,6 | 433,0 | 525,4 | 633,7 | 760. |

Wenn nun für $r$ der oben gefundene Werth in die Geichung eingeführt und dieselbe nach $z$ aufgelöst wird, so folgt

$$z = \frac{48{,}8}{0{,}88 + \frac{\alpha}{a\, k_2}} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (11)$$

Durch Substraction dieser Grösse von dem normalen Siedepunkte des Körpers findet man die Temperatur des mit Luft gemischten Dampfes.

Für Körper, deren Siedepunkt höher als der des Wassers liegt, berechne ich die Temperatur des Gemenges von Luft und Dampf in etwas abweichender Weise. Der Verdünnungsgrad des Dampfes ist nach Formel 9

$$1{,}810\frac{a\,k_2}{\alpha} + 1,$$

d. h. der Dampf ist mit dem $1{,}810\frac{a\,k_2}{\alpha}$fachen seines Volumen Luft verdünnt. Ich suche dann in der Regnault'schen Tabelle über die Spannung der Wasserdämpfe bei höherer Temperatur die Spannung bei der Siedetemperatur des untersuchten Körpers, dividire dieselbe durch den Verdünnungsgrad des Dampfes und suche alsdann die dieser reducirten Spannung entsprechende Temperatur, welche ich der Temperatur des ververdünnten Dampfes gleich setze. Ein paar von Regnault's Versuchen können als Beispiel dienen; Terpentinöl siedet nach Regnault unter dem Drucke von 775 Mm. bei 160° (Compt. rend. **50**, 1063; auch Poggendorff's Annalen Band 111, Seite 410); für diese Temperatur beträgt die Spannung des Wasserdampfes 4652 Mm.; wenn nun der Druck der Dämpfe dieser beiden Flüssigkeiten auf $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{5}$ und $\frac{1}{7}$ der für 160° gefundenen Werthe reducirt wird, so findet man nach den Tabellen, dass diese Drucke folgenden Temperaturen entsprechen:

| | Wasser | | Terpentinöl | |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 4652 Mm. bei | 160° | 775 Mm. bei | 160° |
| $\frac{1}{3}$ | 1551 | 121 | 258 | 120 |
| $\frac{1}{5}$ | 930 | 106 | 155 | 104 |
| $\frac{1}{7}$ | 664 | 95 | 111 | 95. |

Ebenso geben die Versuche mit Citronöl:

| | Wasser | | Citronöl | |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 6566 Mm. bei | 174° | 750 Mm. bei | 174° |
| $\frac{1}{3}$ | 2187 | 133,5 | 250 | 135 |
| $\frac{1}{5}$ | 1312 | 116 | 150 | 120 |
| $\frac{1}{7}$ | 937 | 106 | 107 | 109. |

Die Temperatur des verdünnten Dampfes kann demnach wohl für unsere Zwecke in dieser Weise mit hinlänglicher Genauigkeit angegeben werden.

---

## 5. Wärme der zur Vergasung des Körpers benutzten Luft.

Wird der normale Siedepunkt des Körpers mit $\tau$ bezeichnet, so ist demnach die Temperatur des Dampfes $\tau - z$; dieselbe Temperatur erreicht auch das zur Verflüchtigung des Körpers benutzte Gas. Da nun dasselbe mit der Temperatur $t_c$ aus dem Calorimeter heraustritt, so findet eine Wärmeabgabe statt, entsprechend der Differenz $\tau - z - t_c$.

In jedem Versuche, in welchem $m$ Molecüle des Körpers verbrennt werden, ist die benutzte Gasmenge, wie oben angegeben

$$m_1 = 0{,}04114\, k_2 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (12)$$

wenn $k_2$ das Volumen desselben in Litern bei 760 Mm. und 18° und mit Wasserdampf gesättigt bezeichnet. Für jedes Molecül des verbrannten Körpers wird die Gasmenge

$$\frac{m_1}{m} = 0{,}04114\, k_2 \cdot \frac{44 \cdot a}{\alpha} = 1{,}810\, \frac{a\, k_2}{\alpha},$$

und da die Molecularwärme der Luft (ein Gemenge von Stickstoff und Sauerstoff) gleich 6,86 gesezt werden kann, so wird die Wärmemenge, welche an das Calorimeter für jedes Molecül des verflüchtigen Körpers abgegeben wird,

$$\psi = 1{,}810\, \frac{a\, k_2}{\alpha} (\tau - z - t_c)\, 6{,}86^c = \frac{a\, k_2}{\alpha} (\tau - z - t_c)\, 12{,}4^c; \quad \ldots \quad (13)$$

dieser Werth muss also bei der Berechnung der Versuche von der scheinbaren molecularen Verbrennungswärme abgezogen werden.

## 6. Moleculare Verbrennungswärme des untersuchten Körpers.

Auf ein Molecül des untersuchten Körpers berechnet erhält man die Verbrennungswärme durch Benutzung der oben entwickelten Werthe. Die Verbindung war durch die Formel

$$C_a\, H_b\, Cl_c\, O_u\, N_e$$

ausgedrückt; wenn die Verbrennungsproducte Kohlensäure, Wasser, Chlorwasserstoff und Stickstoff sind, so wird die moleculare Verbrennungswärme

$$R_1 = (t_2 - t_1 + \varphi)\, A\,.\, \frac{44\, a}{\alpha} + \omega + \lambda - \psi \quad \ldots \ldots (14)$$

wenn $A$ den Wasserwerth des Calorimeters ausdrückt, und wenn dem Entwickelten zufolge

$$\varphi = \left(\frac{t_1 + t_2}{2} - T + x\right) y\,.\,g \quad \ldots \text{vgl. Formel (3)}$$

$$\omega = \frac{20{,}1\,.\, a\, t_c (k_1 + k_2)}{\alpha} \quad \ldots \ldots \text{"} \quad \text{"} \quad (6)$$

$$\lambda = \left(\frac{e + u}{2} - \frac{b - c}{4}\right) l_c \quad \ldots \ldots \text{"} \quad \text{"} \quad (7)$$

$$\psi = 12{,}4\,(\tau - z - t_c)\, \frac{a\, k_2}{\alpha}; \quad \ldots \ldots \text{"} \quad \text{"} \quad (13)$$

$\varphi$ ist die Berichtigung für den Einfluss der äusseren Luft; dieselbe ist gewöhnlich verschwindend klein; $(\omega + \lambda)$ giebt den Wärmeverlust, welcher durch den fortgeführten Wasserdampf entsteht; derselbe beträgt gewöhnlich 2—4 pro Mille des Resultats, $\lambda$ übt nur einen höchst geringen Einfluss auf das Resultat; $\psi$ bezeichnet die Wärmemenge, welche durch die zur Verflüchtigung des Körpers benutzte Gasmenge ans Calorimeter abgegeben wird, sie ist für gasförmige Körper Null, steigt aber mit dem Siedepunkte und kann für hochsiedende Körper mit grossem Kohlenstoffgehalte gegen 5 pro Mille der totalen Wärmemenge erreichen.

Die in dieser Weise bestimmte Verbrennungswärme gilt für die Temperatur des als Dampf verbrannten Körpers; für gasförmige Körper ist diese gleich der Temperatur der äusseren

Luft, für flüssige Körper liegt die Temperatur des Dampfes gewöhnlich einige Grade unter der normalen Siedetemperatur des Körpers, und zwar dann, wenn derselbe durch einen Gasstrom verflüchtigt worden ist.

Um die Wärmemenge zu finden, welche entstanden sein würde, wenn der Dampf vor der Verbrennung die Temperatur des Siedepunktes gehabt hätte, muss man der gefundenen Verbrennungswärme *R* das Product $z.\mu$ zuaddiren, wo $\mu$ dann die Molecularwärme des dampfförmigen Körpers und *z* wie vorher den Unterschied zwischen dem Siedepunkte und der Temperatur des Dampfes bezeichnet.

Die specifische Wärme der Dämpfe organischer Körper ist nur für eine geringe Anzahl derselben bekannt, aber die aus den bekannten Werthen sich ableitende Molecularwärme zeigt eine gewisse Regelmässigkeit, so dass man die unbekannte Molecularwärme einer Verbindung für diesen Zweck mit hinlänglicher Genauigkeit anzugeben vermag. Ich setze zu diesem Zwecke den Unterschied der Molecularwärme zweier auf einander folgenden Glieder einer homologen Reihe von Körpern gleich 6,24$^c$. Ist ein Glied einer Reihe bekannt, so werden die andern sich durch Addition eines Multiplums von 6,24 berechnen lassen; z. B. für $CH_4$ fand Regnault 9,47$^c$, folglich wird die Molecularwärme für $C_2H_6$ und $C_3H_8$ 15,7$^c$ und 22,0$^c$. Wenn aber die Verbindung keiner untersuchten Reihe angehört, so berechne ich die Molecularwärme derselben aus dem nächst verwandten Körper und setze dann für den Unterschied C = 3,12 und H = 1,56; ein Atom Sauerstoff zeigt nach den Regnault'schen Versuchen einen Einfluss von 5,16$^c$ in den Alkoholen, im Aceton und Essigäther. Die Beschreibung der Specialuntersuchungen enthält den in dem einzelnen Falle benutzten Werth.

Wenn man also den Werth $z.\mu$ zur direkt gefundenen Verbrennungswärme addirt, so findet man dieselbe für die Siedetemperatur des Körpers; d. h. diejenige Wärmemenge, welche entwickelt werden würde, wenn der zu verbrennende Dampf auf die Temperatur des normalen Siedepunktes des Körpers gebracht ist, der benutzte Sauerstoff dagegen etwa eine Temperatur von 18—20$^c$ hat, und wenn die Verbrennungs-

producte auf 18—20$^0$ abgekühlt werden, wodurch also flüssiges Wasser entsteht.

Es ist zweckmässiger, für die Vergleichung der Verbrennungswärme verschiedener Körper dieselbe für gleiche Temperatur der reagirenden Körper und der Producte berechnet zu haben, und werde ich daher ausser dem oben genannten Werthe auch noch die hypothetische Verbrennungswärme bei 18$^0$ und der normalen Dampfdichte angeben. Dieselbe wird in derselben Weise berechnet wie beim Siedepunkt, indem man von der direkt gemessenen Verbrennungswärme

$$(\tau - z - 18^0)\,\mu$$

abzieht; die Berechnung setzt also voraus, dass die bekannte oder berechnete Wärmecapacität des Dampfes zwischen dem Siedepunkt und 18$^0$ annähernd constant ist; jedenfalls werden die Abweichungen nur einen geringen Einfluss auf die Grösse der aus der Verbrennungswärme abzuleitenden Bildungswärme der Körper ausüben. Die Verbrennungswärme des Körpers im gasförmigen Zustande bei 18$^0$ und normaler Dampfdichte wird demnach

$$R = R_1 - (\tau - z - 18)\,\mu.$$

Aus der oben bestimmten Verbrennungswärme des dampfförmigen Körpers beim Siedepunkt desselben

$$R_\tau = R_1 + z\,.\,\mu \;\ldots\ldots\ldots\ldots\; (15)$$

folgt die Verbrennungswärme des flüssigen Körpers bei der Temperatur von 18$^0$ aus der Formel

$$Q_{18} = R_\tau - D - (\tau - 18)\,\varepsilon \;\ldots\ldots\; (16)$$

wenn $D$ die moleculare latente Wärme des Dampfes beim Siedepunkte und $\varepsilon$ die mittlere Molecularwärme des flüssigen Körpers zwischen dem Siedepunkt und 18$^0$ bezeichnet.

Aus der Verbrennungswärme des Körpers bei 18$^0$ findet man in bekannter Weise diejenige bei einer anderen gemeinschaftlichen Temperatur der reagirenden Körper und der Producte; so wird z. B.

$$R_t = R_{18} + (p - q)(t - 18) \;\ldots\ldots\ldots\; (17)$$

wenn $p$ und $q$ diejenige Wärmemenge bezeichnen, welche zur Erwärmung resp. der Bestandtheile und der Producte um einen Grad erforderlich sind.

## 7. Bildungswärme der Verbindung.

Aus der Verbrennungswärme folgt die Bildungswärme als der Unterschied zwischen der Bildungswärme der Producte der Verbrennung und der Verbrennungswärme des Körpers selbst. Für die Verbindung

$$C_a H_b O_u N_e$$

wird demnach die Bildungswärme

$$(C^a, H^b, O^u, N^e) = a(C, O^2) + \frac{b}{2}(H^2, O) - R \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (18)$$

und zwar giebt die Formel die Bildungswärme der Verbindung für den Zustand und für die Temperatur der Bestandtheile und der Verbindung, für welche die Verbrennungswärme gemessen worden ist, und für constanten Druck.

Für alle Berechnungen benutze ich 96960[c] als Verbrennungswärme des amorphen Kohlenstoffes und 68360[c] als Verbrennungswärme des Wasserstoffes, und wo nicht anders angegeben wird, beziehen alle Werthe sich auf eine Temperatur der Bestandtheile und der Produkte von 18° C. Existiren die Produkte bei dieser Temperatur nicht als gasförmige Körper von normaler Dichte, so ist die Bildungswärme für den fingirten gasförmigen Zustand bei 18° und normaler Dichte in der oben besprochenen Weise berechnet, so dass alle Angaben der Bildungswärme der organischen Verbindungen für dieselben unter gleichen äusseren und inneren physikalischen Bedingungen berechnet sind und folglich direkt vergleichbar werden.

Ein Theil der Bildungswärme kann von einer Contraction des Volumens der gasförmigen Bestandtheile herrühren und ist es zweckmässig auch diesen Einfluss auszuscheiden. Dieses kann dadurch geschehen, dass man von der Bildungswärme

bei constantem Druck $(n-2).290^c$ abzieht, wenn $n$ die Anzahl Atome der gasförmigen Bestandtheile der Verbindung bezeichnet (vgl. Band II, Seite 101—102), und man erhält dann die Bildungswärme der Verbindung bei constantem Volumen.

---

## 8. Verbrennung von Körpern durch Wasserstoff und Sauerstoff.

Schon im Band II, Seite 339—353 habe ich eine calorimetrische Methode beschrieben, bei welcher die Verbrennung der Körper durch gleichzeitige Benutzung von Sauerstoff und Wasserstoff stattfindet. Die Anwendung dieser Methode ist für einige Körper nothwendig, die nicht direkt brennbar sind, wie die Kohlenstoffchloride, Chloroform und ähnliche Verbindungen, aber auch in anderen Fällen, in denen man mit kohlenstoffreichen und wasserstoffarmen Körpern arbeitet, kann sie mit Vortheil benutzt werden. Die Methode besteht bekanntlich darin, dass man den Dampf mit Wasserstoff mischt, indem man letzteren über den im Universalbrenner erwärmten Körper leitet; der Wasserstoff sättigt sich darin mit dem Dampfe des Körpers und wird gleichzeitig mit diesem im Sauerstoff des Calorimeters verbrennt.

Die Versuche werden in der l. c. beschriebenen Weise so durchgeführt, dass stets in jedem Versuche ein gleich grosses Volumen Wasserstoff benutzt wird, dessen Verbrennungswärme durch eine Reihe von Fundamentalversuchen bestimmt oder aus dem bekannten Volumen des Wasserstoffbehälters und der Verbrennungswärme des Wasserstoffmolecüls berechnet wird. Der Behälter hat ein Volumen von 1792,0 Cubikcentimeter und fasst folglich 0,078970 Mol. Wasserstoff bei Null Grad und 760 Mm. Druck; die Verbrennungswärme einer solchen Menge Wasserstoff beträgt $0{,}07897 . 68360^c$ oder $5398{,}4^c$. Die Versuche No. 974—978, in welchen das zehnfache Volumen des in dem Gasbehälter enthaltene Volumen Wasserstoffs verbrannt wurde, gaben eine Verbrennungswärme von $5405{,}3^c$ für jedes solches Volumen Wasserstoff bei $0^0$ und

760 Mm. Druck; in den fünf Versuchen wurden etwa 16 Liter Wasserstoff zur Verbrennung gebracht. Der berechnete Werth 5398,4[c] stimmt mit dem direkt gemessenen, 5405,3[c] bis auf 6,9[c] überein, und man kann also getrost als Grundlage für die Berechnungen eine Verbrennungswärme für einen Behälter Wasserstoff bei 0° und 760 Mm. gleich 5402[c] annehmen; ich bezeichne diesen Werth mit $H_o$. In einigen älteren Versuchen war der Behälter etwas kleiner und für diese Versuche wird $H_0$ gleich 5365[c] (vergleiche die Versuchsdaten).

Wenn die Temperatur des Wasserstoffs $t$ und der Druck $B$ ist, so wird die Verbrennungswärme

$$H = H_0 \frac{(B - b)\,273}{760 \, . \, (273 + t)},$$

indem $b$ die Spannung des Wasserstoffs bei der Temperatur $t$ bezeichnet; der Wasserstoff wird nämlich, wie l. c. beschrieben, im feuchten Zustand gemessen. Diese Wärmemenge wird die Temperatur des Calorimeters um $h$ Grad erhöhen können, wenn wir

$$h = \frac{H}{A} = \frac{H_0}{A} \cdot \frac{273}{760} \cdot \frac{B - b}{273 + t} \; \ldots\ldots\ldots \; (19)$$

setzen, und folglich muss dieser Werth von der Temperaturerhöhung des Calorimeters $t_2 - t_1$ abgezogen werden, um diejenige zu erhalten, welche dem untersuchten Körper entspricht. Dieselbe wird also für ein Molecül des verbrannten Körpers nach Formel (14)

$$R_1 = (t_2 - t_1 - h + \varphi) A \frac{44 \, . \, a}{\alpha} + \omega' + \lambda - \psi' \quad . \, . \; (20)$$

In dieser Formel hat $\varphi$ und $\lambda$ denselben Werth wie in der Formel (14), dagegen erfordert $\omega$ und $\psi$ in derselben eine kleine Aenderung; erstens muss man

$$\omega' = \frac{20{,}1 \, a \, (k_1 - 2{,}64) \, t_c}{\alpha} \; \ldots\ldots\ldots\ldots \; (21)$$

setzen, oder mit Worten, anstatt $(k_1 + k_2)$ in der Formel für $\omega$ tritt hier $(k_1 - 2{,}64)$ auf. Der Ausdruck $\omega'$ giebt nämlich die Abkühlung, welche das Calorimeter durch die latente Wärme des Wasserdampfes der austretenden Gase erleidet; das Sauerstoffvolumen, welches im feuchten Zustande gemessen, $k_1$ Liter aus-

macht, strömt nämlich trocken dem Calorimeter zu, geht aber mit Wasserdampf gesättigt aus demselben fort; nun wird durch Zufuhr von 1,76 Liter Wasserstoff die abziehende Sauerstoffmenge um 0,88 Liter vermindert, und ferner giebt die latente Wärme des Wasserdampfes in den 1,76 Liter Wasserstoff einen Ersatz für die in einem ähnlichen Volumen des fortgehenden Sauerstoffs enthaltene latente Wärme des Dampfes; das in der Formel enthaltene Volumen $k_1$ des Sauerstoffs muss also um 2,64 vermindert werden.

Das $\psi$ der Formel (14) bezeichnet die Wärme, welche dem Calorimeter durch die zur Vergasung des brennenden Körpers benutzte Luftmenge zugeführt worden ist; das Volumen desselben beträgt $k_2$ Liter, feucht gemessen. Bei der Benutzung von Wasserstoff anstatt atmosphärischer Luft wird $k_2$ überall 1,76 Liter, und man hat alsdann

$$\psi' = 21{,}8\,(r - z - t_c)\,\frac{a}{\alpha} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (22)$$

die übrigen Buchstaben dieser Formel haben dieselbe Bedeutung wie vorher.

---

## 9. Zusammenstellung der Bezeichnungen, welche in den die Versuchsdaten enthaltenden Tabellen benutzt sind, und der wichtigsten Formeln zur Berechnung der Versuche.

In dem nächsten Hauptabschnitt *B* theile ich das experimentelle Detail für jeden der untersuchten Körper mit. Die in diesem Abschnitte benutzten Bezeichnungen und Formeln finden sich schon in dem vorhergehenden Abschnitte; der leichteren Uebersicht halber werde ich aber hier eine Zusammenstellung derselben geben. So wird denn für Versuche, in welchen kein Wasserstoff für die Verbrennung benutzt wird:

$A$ Wasserwerth des gefüllten Calorimeters in Grammen;
$T$ Temperatur der Luft;
$t_1$ diejenige des Calorimeters beim Beginn des Versuches;
$t_2$ „ „ „ „ Schluss „ „

$\varphi$ Berichtigung der beobachteten Endtemperatur (vgl. Formel 3 Seite 29);

$g$ Dauer des Versuches in Minuten;

$\alpha$ Gewicht der gebildeten Kohlensäure in Grammen;

$k_1$ Liter feuchten Sauerstoffs, nach Entwässerung dem Calorimeter direkt zugeführt;

$k_2$ Liter feuchten Gases (Stickstoff und Sauerstoff), nach Entwässerung zur Vergasung des zu verbrennenden Körpers benutzt, oder dem zu verbrennenden Gase beigemischt; $k_1$ und $k_2$ haben annähernd die Temperatur der Luft;

$a$ Anzahl von Atomen Kohlenstoff
$b$ " " " Wasserstoff
$c$ " " " Chlor, Brom oder Jod
$u$ " " " Sauerstoff
$e$ " " " Stickstoff
} im Molecül des zu verbrennenden Körpers;

$t_c$ $\left(\frac{t_1 + t_2}{2} + 0{,}5^0\right)$, vgl. Formel 8, Seite 33;

$l_c$ latente Wärme des Wasserdampfes, welcher in einem Molecül von dem mit Wasserdampf gesättigten Gas bei der Temperatur $t_c$ und 760 Mm. Druck enthalten ist;

$\omega$ $\frac{20{,}1 \,.\, a\,(k_1 + k_2)\,t_c}{\alpha}$, vgl. Formel 6, Seite 32;

$v$ $\frac{\omega \,.\, \alpha}{A \,.\, 44 \,.\, \alpha}$; für $A = 2957{,}4$ wird $v = 0{,}000155\,(k_1 + k_2)\,t_c$
$A = 2053{,}5$ " $v = 0{,}000218\,(k_1 + k_2)\,t_c$
$A = 1953{,}5$ " $v = 0{,}000234\,(k_1 + k_2)\,t_c$

$\lambda$ $\left(\frac{e + u}{2} - \frac{b - c}{4}\right) l_c$, vgl. Formel 7, Seite 32:

$\tau$ Siedepunkt des untersuchten Körpers;

$(\tau - z)$ Temperatur des verbrannten Dampfes desselben;

$\psi$ $12{,}4\,(\tau - z - t_c)\frac{a\,k_2}{\alpha}$, vgl. Formel 13, Seite 36;

$R_1$ Verbrennungswärme auf ein Molecül des Körpers berechnet. —

Ist der untersuchte Körper gasförmig und entspricht seine Zusammensetzung der Formel

$$C_a\,H_b\,Cl_c\,O_u\,N_e,$$

d sind ferner die Verbrennungsproducte, Kohlensäure, Wasser, lorwasserstoff und Stickstoff, so wird die moleculare Ver- ennungswärme, vgl. Seite 37,

$$R_1 = (t_2 - t_1 + \varphi)\, A \,.\, \frac{44\,.\,a}{\alpha} + \omega + \lambda - \psi \quad . \; . \; . \; (23)$$

er nach der für die Berechnung etwas bequemeren Formel

$$R_1 = (t_2 - t_1 + \varphi + \iota)\, A \,.\, \frac{44\,.\,a}{\alpha} + \lambda - \psi \quad . \; . \; . \; . \; (24)$$

er gefundene Werth giebt die Verbrennungswärme bei der emperatur der Luft oder etwa 18°, welchen Werth ich mit bezeichne, und hier wird folglich $R_1$ gleich $R$; in den Formeln wird hier $\psi$ gleich Null. Wenn der untersuchte örper nicht gasförmig ist, sondern erst im Universal- renner durch Erwärmung vergast wird, so kommen zwar die- elben Formeln für die Berechnung in Anwendung, aber das esultat ist die Verbrennungswärme für Dampf von der Tem- eratur des Versuches, und man setzt dann

$$R = R_1 - (\tau - z - 18^0)\,\mu\,; \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; (25)$$

gl. Seite 39. Hat man Luft zur Vergasung benutzt, so er- ält $\psi$ den oben angegebenen Werth.

Wenn der untersuchte Körper Chlor, Brom oder Jod, owie auch Schwefel enthält, so sind gewöhnlich geringe enderungen in den Formeln 23 und 24 nothwendig, worüber h die nöthige Auskunft in den betreffenden Abschnitten ein- gen werde. —

Für Versuche, in welchen die Verbrennung unter nwendung von Wasserstoff zur Vergasung s Körpers benutzt wird, werden ferner folgende Bezeich- ngen benutzt:

$B$ Luftdruck in Millimeter, auf 0° reducirt;

$t$ Temperatur des Wasserstoffs;

$h$ Temperaturerhöhung durch Verbrennung des Wasserstoffs;

$\omega'$ $\frac{20{,}1\,.\,a\,(k_1 - 2{,}64)\,t_c}{\alpha}$, vgl. Seite 42;

$v' \frac{\omega \cdot a}{A \cdot 44 \cdot a}$; für $A = 2957,4$ wird $v' = 0,000155\,(k_1 - 2,64)\,t_e$

$A = 1953,5$ „ $v' = 0,000234\,(k_1 - 2,64)\,t_e$

$\psi'$ $21,8\,(\tau - z - t_e)\,\frac{a}{a}$, vgl. Seite 43.

Die zur Berechnung der Versuche dienende Formel wird dann

$$R_1 = (t_2 - t_1 + \varphi - h)\,A \cdot \frac{44 \cdot a}{a} + \omega' + \lambda - \psi' \quad .. (26)$$

oder auch wie oben

$$R_1 = (t_2 - t_1 + \varphi + v' - h)\,A \cdot \frac{44 \cdot a}{a} + \lambda - \psi' \quad .. (27)$$

Das Resultat gilt wie oben für Dampf von der Temperatur des verbrannten Dampfes $\tau - z$, und es wird in ähnlicher Weise wie oben auf Dampf beim Siedepunkt oder bei 18° zurückgeführt.

# B. Die Daten der experimentellen Untersuchungen.

## I.

## Oxyde des Kohlenstoffes.

### Kohlenoxyd, Kohlensäure und Oxalsäure.

Die Verbindungen von Kohlenstoff mit Sauerstoff habe ich schon im Band II, Seite 281—297 besprochen. Aus den dort mitgetheilten Versuchsdaten geht hervor, dass die Verbrennungswärme des Kohlenoxyds 67960$^c$ beträgt, oder dass

$$(CO, O) = 67960^c.$$

Die Differenz dieses Werthes und der Verbrennungswärme des Kohlenstoffs giebt die Bildungswärme des Kohlenoxyds. Mit den allotropischen Zuständen des Kohlenstoffs ändert sich aber auch die Verbrennungswärme desselben und folglich die Bildungswärme des Kohlenoxyds. Eine genaue Kenntniss der Verbrennungswärme einer bestimmten Modifikation des Kohlenstoffs ist aber entbehrlich, weil die Bildungswärmen der Verbindungen, wie wir später sehen werden, auf den ideellen, gasförmigen Zustand des Kohlenstoffs bezogen werden. Ich setze deshalb nach Favre und Silbermann

$$(C, O^2) = 96960^c,$$

welcher Werth durch die Untersuchungen Gottlieb's (Journal für praktische Chemie (2) 28, 385) mit Baumwollenkohle, die den Werth 96400$^c$ gegeben haben, bestätigt worden ist. Die aus meinen Versuchen direkt berechnete Bildungswärme der

Verbindungen beziehen sich folglich alle auf einen Kohlenstoff mit der Verbrennungswärme 96960[c]. Die Bildungswärme des Kohlenoxyds wird unter dieser Voraussetzung

$$(C, O) = \begin{cases} 29000^c \text{ bei constantem Druck,} \\ 29290^c \text{ bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

Für **Oxalsäure** habe ich (l. c.) folgende Hauptwerthe gefunden:

$$(C^2, H^2, O^4) = 202540^c$$
$$(C^2H^2O^4, 2H^2O) = 6330$$
$$(C^2H^2O^4, Aq) = -2260,$$

welche sich selbstverständlich alle auf die wasserfreie, feste Säure, $C_2H_2O_4$, beziehen; aus demselben findet man leicht unter Benutzung der Bildungswärme des Kohlenoxyds, der Kohlensäure, der Ameisensäure und des Wassers die Wärmetönungen der verschiedenen Zersetzungen der Oxalsäure.

## II.

## Kohlenwasserstoffe.

### a) Gesättigte Verbindungen.

#### 1. Methan, $CH_4$.

Das für die Untersuchung benutzte Methan war aus Natriumacetat durch vorsichtiges Erhitzen mit Natronkalk dargestellt, und alsdann durch concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure, sowie durch Kupferchlorür gereinigt. Der Wasserwerth des Calorimeters war 1953,5 Grm. Die Berechnung der Versuche geschieht nach der allgemeinen Formel (23), und die Verbrennungswärme für 1 Molecül Methan wird:

$$R = (t_2 - t_1 + \varphi)\frac{1953{,}5 \, . \, 44}{a} + \frac{20{,}1\, k_1 t_c}{a} - l_c,$$

wenn

$$\varphi = 0{,}003\, g\left(\frac{t_1 + t_2}{2} + 0{,}36 - T\right)$$

gesetzt wird. Die Versuchsdaten sind die folgenden:

| No. | $T$ | $t_1$ | $t_2$ | $g$ | $\alpha$ | $k_1$ | $R$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 0 | Min. | Gramm. | Liter. | |
| 2448 | 19,6 | 18,140 | 21,100 | 7 | 1,204 | 2,20 | 212370$^c$ |
| 2449 | 20,0 | 18,290 | 21,617 | 7 | 1,349 | 2,25 | 212840 |
| 2450 | 19,2 | 17,845 | 21,002 | 7 | 1,294 | 2,35 | 211000 |
| 2451 | 19,1 | 17,340 | 21,042 | 7 | 1,500 | 2,60 | 213110 |
| 2452 | 19,2 | 17,633 | 21,011 | 7 | 1,375 | 2,20 | 212190 |
| 2453 | 19,1 | 17,530 | 20,699 | 7 | 1,294 | 2,15 | 211400 |
| 2454 | 17,5 | 15,850 | 19,447 | 7 | 1,471 | 2,20 | 211090 |
| 2455 { | 18,6 | 16,880 | 20,374 | 8 | 1,420 | 2,10 | 212370 |
| | 18,6 | 16,995 | 20,248 | 7 | 1,330 | 1,60 | 211030 |

Die Verbrennungswärme des Methans wird nach diesen Versuchen 211930$^c$. Fünf Jahre später habe ich ein aus Zinkmethyl und verdünnter Chlorwasserstoffsäure dargestelltes Methan untersucht; die Reaction verläuft sehr stürmisch, und es findet stets eine geringe Ausscheidung von Kohle statt. Das Produkt wurde wie das oben besprochene gereinigt. Der Wasserwerth des Calorimeters war hier 2957,4 Grm., und die Verbrennungswärme folgt dann aus den Formeln.

$$R = (t_2 - t_1 + \varphi)\frac{2957,4 \,.\, 44}{\alpha} + \frac{20,1\, k_1\, t_c}{\alpha} - l_c,$$

$$\varphi = 0,003 \,.\, g\left(\frac{t_1 + t_2}{2} + 0,31 - T\right)$$

| No. | $T$ | $t_1$ | $t_2$ | $g$ | $\alpha$ | $k_1$ | $R$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 0 | Min. | Gramm. | Liter. | |
| 2456 { | 19,4 | 17,531 | 20,592 | 12 | 1,8624 | 3,45 | 214290$^c$ |
| | 19,2 | 17,442 | 20,422 | 11 | 1,8229 | 3,35 | 213290 |

Der Mittelwerth der letzten Versuche ist 213790$^c$ und somit höher als der erstere. Ich wähle deshalb den Mittelwerth der ersten Versuchsgruppe als Verbrennungswärme des Methans

$$f.\,CH_4 = 211930^c$$

Der Kürze halber wird die Verbrennungswärme hier und ferner durch die Formel der Verbindung mit einem vorgesetzten

Functionszeichen $f$ ausgedrückt. Aus der Verbrennungswärme folgt die Bildungswärme

$$(C, H^4) = (C, O^2) + 2\,(H^2, O) - f.\,CH_4$$

und, da ich stets

$$(C, O^2) = 96960^c$$
$$(H^2, O) = 68360$$

setze, so wird die Bildungswärme des Methans bei etwa 18°

$$(C, H^4) = \begin{cases} 21750^c \text{ bei constantem Druck,} \\ 21170 \text{ bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

Letzterer Werth ist um 580$^c$ kleiner als ersterer, weil zwei Molecüle Wasserstoff ein Molecül Methan geben, vergl. Bd. II, Seite 101.

---

## 2. Aethan, $C_2H_6$.

Das Aethan kann als Aethylwasserstoff oder als Dimethyl aufgefasst werden, je nachdem es aus Zinkäthyl durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure oder aus Natriumacetat durch Elektrolyse erhalten wird. Um über einen etwaigen Unterschied des Körpers je nach der Darstellung zu entscheiden, wurde derselbe nach beiden Methoden dargestellt und der Verbrennung unterworfen.

Die Analyse des aus Zinkäthyl und verdünnter Chlorwasserstoffsäure hervorgegangenen Aethans gab folgende Zusammensetzung:

| Kohlensäure. | Wasser. | Formel. |
|---|---|---|
| 0,7132 Grm. | 0,4400 Grm. | $C_2H_{6,030}$ |
| 0,6972 „ | 0.4334 „ | $C_2H_{6,078}$ |

Die Verbindung kann demnach wohl als reines Aethan betrachtet werden. Die Verbrennungswärme wurde durch denselben Apparat wie der für Methan bestimmt, folglich wird dieselbe:

$$R = (t_2 - t_1 + \varphi)\,\frac{1953{,}5\,.\,88}{\alpha} + \frac{40{,}2\,k_1\,t_c}{\alpha} - \frac{3}{2}\,l_c.$$

| No. | $T$ | $t_1$ | $t_2$ | $g$ | $\alpha$ | $k_1$ | $R$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 0 | Min. | Gramm. | Liter. | |
| 2457 | 18,2 | 16,512 | 19,787 | 9 | 1,5272 | 2,60 | 370640$^c$ |
| 2458 | 18,4 | 16,575 | 20,176 | 10 | 1,6832 | 3,10 | 369720 |
| 2459 | 18,7 | 16,825 | 20,482 | 11 | 1,6950 | 3,90 | 372330 |

Die Verbrennungswärme des Aethylwasserstoffs ist also nach diesen drei Versuchen 370900$^c$ bei 18,4$^0$.

Eine ähnliche Untersuchung wurde mit dem aus Natriumacetat durch Elektrolyse dargestellten Dimethyl durchgeführt. Die Analyse des Products gab folgende Zusammensetzung:

| Kohlensäure. | Wasser. | Formel. |
|---|---|---|
| 3,1355 Grm. | 1,9346 Grm. | $C_2 H_{6,033}$. |

Der Körper ist demnach bezüglich der quantitativen Zusammensetzung mit dem vorhergehenden identisch.

Die Verbrennung im Calorimeter führte zu folgenden Resultaten:

| No. | $T$ | $t_1$ | $t_2$ | $g$ | $\alpha$ | $k_1$ | $R$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 0 | Min. | Gramm. | Liter. | |
| 2460 | 19,6 | 17,366 | 21,559 | 12 | 1,9676 | 3,95 | 368180$^c$ |
| 2461 | 18,1 | 16,508 | 19,639 | 10 | 1,4648 | 3,05 | 370180 |
| 2462 | 20,6 | 18,365 | 22,784 | 9 | 2,0487 | 3,30 | 372550 |
| 2463 | 19,7 | 17,756 | 20,734 | 10 | 1,3917 | 2,90 | 369480 |

Diese Versuche geben also die Verbrennungswärme des Dimethyls gleich 370100$^c$ bei 19,5$^0$, welcher Werth mit dem oben für Aethylwasserstoff gefundenen 370900$^c$ übereinstimmt.

Die Verbrennungswärme zeigt also keinen Unterschied zwischen dem nach den beiden Methoden dargestellten Aethan, und giebt es demnach auch höchst wahrscheinlich nur ein Aethan. Die Verbrennungswärme des Aethans wird

$$f . C_2 H_6 = 370440^c;$$

und die Bildungswärme

$$(C^2, H^6) = \begin{cases} 28560^c \text{ bei constantem Druck,} \\ 27400 \text{ bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

## 3. Propan, $C_3H_8$.

Das untersuchte Propan war aus Isopropyljodid und Zink mit 3 procentiger Chlorwasserstoffsäure dargestellt und wie die übrigen Paraffine mit concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure gereinigt. Die Analyse desselben gab folgende Zusammensetzung:

| Kohlensäure. | Wasser. | Formel. |
|---|---|---|
| 0,9853 Grm. | 0,5382 Grm. | $C_3H_{8,011}$ |
| 0,9250 „ | 0,5014 „ | $C_3H_{7,950}$ |
| 1,1562 „ | 0,6316 „ | $C_3H_{8,013}$ |

Das Product war also reines Propan. Die Verbrennung im Calorimeter wurde wie die des Aethans vollzogen; für die Berechnung der Versuche gilt die Formel:

$$R = (t_2 - t_1 + \varphi)\frac{1953,5 \,.\, 132}{\alpha} + \frac{60,3\, k_1 \,.\, t_c}{\alpha} - 2\, l_c.$$

| No. | $T$ | $t_1$ | $t_2$ | $g$ | $\alpha$ | $k_1$ | $R$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 0 | Min. | Gramm. | Liter. | |
| 2464 | 17,5 | 15,510 | 19,671 | 8 | 2,0364 | 2,8 | 529480$^c$ |
| 2465 | 17,5 | 16,070 | 19,003 | 5 | 1,4363 | 2,0 | 528760 |
| 2466 | 17,7 | 17,455 | 18,998 | 4,5 | 2,3029 | 3,1 | 530890 |
| | 17,7 | 16,685 | 18,865 | 4 | | | |
| 2467 | 18,6 | 16,985 | 19,408 | 9 | 1,1816 | 3,1 | 531070 |
| 2468 | 18,4 | 16,900 | 19,818 | 10 | 1,4386 | 3,2 | 526650 |
| 2469 | 17,9 | 15,952 | 19,709 | 10 | 1,8394 | 3,0 | 529160 |
| 2470 | 17,3 | 15,512 | 18,891 | 9 | 1,6552 | 2,7 | 528470 |

Die Nummer 2466 enthält zwei Verbrennungsversuche, deren Kohlensäure, $\alpha$, aber nicht getrennt gewogen wurde, und die deshalb nur ein einzelnes Resultat ergeben. Die Verbrennungswärme des Propans wird nach diesen Versuchen

$$f \,.\, C_3H_8 = 529210^c$$

bei 17,8° C. Für die Bildungswärme des Propans findet man dann

$$(C^3, H^8) = \begin{cases} 35110^c \text{ bei constantem Druck} \\ 33370 \text{ bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

### 4. Butan, Trimethylmethan, $(CH_3)_3CH$.

Das Trimethylmethan wurde aus tertiärem Butyljodid mit Zink und Wasser gasförmig entwickelt und von Alkohol absorbirt; die alkoholische Lösung wurde alsdann mit Wasser zersetzt und das entwickelte Gas durch concentrirte Schwefelsäure geleitet, um von dem in grösserer Menge auftretenden Butylen befreit zu werden. Die Versuche über die Verbrennungswärme wurden mit dem grösseren Calorimeter, dessen Wasserwerth 2957,4 Grm. ist, angestellt; für dieses wird

$$R_1 = (t_2 - t_1 + \varphi)\frac{2957{,}4\,.\,176}{a} + \frac{80{,}4\,.\,k_1\,t_c}{a} - \frac{5}{2}\,l_c.$$

wenn

$$\varphi = 0{,}003\,g\left(\frac{t_1+t_2}{2} - T\right)$$

gesetzt wird. Die Versuchsdaten sind in der folgenden Tabelle enthalten.

| No. | $T$ | $t_1$ | $t_2$ | $g$ | $a$ | $k_1$ | $R$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 0 | Min. | Gramm. | Liter. | |
| 2471 | 18,7 | 17,106 | 20,270 | 15 | 2,4245 | 5,30 | 682310$^c$ |
| 2472 | 18,9 | 17,444 | 19,535 | 17 | 1,5882 | 2,94 | 683860 |
| 2473 | 18,8 | 16,977 | 20,086 | 13 | 2,3682 | 5,10 | 684080 |

Die beiden ersten Versuche wurden mit demselben Präparat gemacht, für den letzten Versuch wurde ein neues Präparat benutzt; die Analyse der beiden Körper gab folgende Zusammensetzung:

| | Kohlensäure. | Wasser. | Formel. |
|---|---|---|---|
| No. 2471—72 | 0,5314 Grm. | 0,2649 | $C_4H_{9,748}$ |
| „ 2473 | 0,7329 „ | 0,3710 | $C_4H_{9,899}$ |

Beide Präparate erhielten demnach etwas Butylen. Bei der Feststellung der Verbrennungswärme des reinen Trimethylmethans muss man auf diese Beimischung Rücksicht nehmen. Wie wir später sehen werden, ist die Verbrennungswärme der Paraffine durchschnittlich um 37380$^c$ grösser als die der ent-

sprechenden Olefine, d. h. für jedes Atom Wasserstoff um 18690$^c$. Um die Verbrennungswärme des reinen Trimethylmethans zu finden, muss die gefundene Verbrennungswärme erhöht werden, und zwar um den Betrag, welcher der an 10 Atomen fehlenden Wasserstoffmenge entspricht. Man hat dann

| | No. 2471 | 2472 | | No. 2473 |
|---|---|---|---|---|
| $R_c =$ | 682310$^c$ | 683860$^c$ | $R_c =$ | 684080$^c$ |
| 0,252 . 18690$^c$ = | 4710 | 4710 | 0,101 . 18690$^c$ = | 1890 |
| $R =$ | 687020$^c$ | 688570$^c$ | | 685970$^c$ |

Der Mittelwerth der drei Werthe giebt für die Verbrennungswärme des Trimethylmethans

$$f . C_4 H_{10} = 687190^c,$$

und die Bildungswärme desselben wird

$$(C^4, H^{10}) = \begin{cases} 42450^c \text{ bei constantem Druck} \\ 40130 \text{ bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

Vor dem Verbrennen wurde das Butan mit etwa dem doppelten Volumen atmosphärischer Luft und etwas Sauerstoff gemischt, damit das Gas russfrei verbrennen konnte; das Volumen Luft, welches in dieser Weise mit dem Butan dem Calorimeter zugeführt wurde, ist in der Tabelle als ein Theil von $k_1$ enthalten; denn bei der Berechnung des Versuches ist der Einfluss desselben in derselben Weise wie derjenige des Sauerstoffs zu berücksichtigen.

## 5. Pentan, Tetramethylmethan, $(CH_3)_4 C$.

Tetramethylmethan wurde in der von Lwow angegebenen Weise (Zeitschrift für Chemie 1870, Seite 520) dargestellt. Aus krystallisirtem Trimethylcarbinol wurde tertiäres Butyljodid gebildet und durch Zinkmethyl zersetzt. Die Reaction ist sehr energisch, und die Ausbeute war bei weitem nicht so gross, wie sie nach Lwow's Angaben sein sollte. Ich stellte deshalb auch tertiäres Butylbromid dar und zersetzte dasselbe ebenfalls mit Zink-

methyl; aber auch in diesem Falle war die Reaction sehr energisch. Durch Zusatz von Toluol zu den beiden reagirenden Körpern wurde die Reaction etwas ruhiger, aber es bildete sich doch stets eine grosse Menge Gas, welches nicht von Alkohol absorbirt wurde. Die alkoholische Lösung der Gase wurde durch Wasser zersetzt; die entwickelte Luft mit Brom und darauf mit concentrirter Schwefelsäure gereinigt; das so gereinigte und getrocknete Gas wurde durch Abkühlung condensirt, die gebildete Flüssigkeit rectificirt und dann als Gas in den Quecksilberbehälter gebracht. Hier wurde dasselbe vor der Verbrennung im Calorimeter mit etwa anderthalb Volumen Sauerstoff und zwei Volumen atmosphärischer Luft gemischt, damit die Verbrennung mit schwach leuchtender Flamme stattfinden konnte. Die Menge der beigemischten Luft ist als Sauerstoff in der Berechnung berücksichtigt und in dem Volumen $k_1$ der Tabelle enthalten. Die Reinheit des zu verbrennenden Gases wurde durch die Elementaranalyse, deren Resultate unten angegeben sind, nachgewiesen.

| No. | $T$ | $t_1$ | $t_2$ | $g$ | $\alpha$ | $k_1$ | $R$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 0 | Min. | Gramm. | Liter. | |
| 2474 | 18,2 | 17,387 | 19,017 | 11 | 1,2585 | 2,85 | 846260$^c$ |
| 2475 | 18,0 | 17,351 | 18,920 | 10 | 1,2198 | 2,53 | 842280 |
| 2476 | 18,6 | 17,104 | 20,047 | 12 | 2 2931 | 4,90 | 838210 |
| 2477 | 19,0 | 17,213 | 20,690 | 14 | 2,6941 | 5,02 | 842210 |

Der Wasserwerth des Calorimeters war wie zuvor 2957,4 Grm. und die Berechnung geschieht nach den Formeln

$$R_1 = (t_2 - t_1 + \varphi)\frac{2957,4 \,.\, 220}{\alpha} + \frac{100 \,.\, k_1 t_c}{\alpha} - 3 l_c$$

$$\varphi = 0,003\, g\left(\frac{t_1 + t_2}{2} - T\right).$$

Die Elementaranalyse des in den beiden ersten Versuchen benutzten Gases gab folgendes Resultat:

Kohlensäure 0,9901 Grm.
Wasser 0,4772 „

was einer Zusammensetzung von $C_5 H_{11,78}$ entspricht; diejenige des in den beiden letzten Versuchen benutzten Gases

| | | |
|---|---|---|
| Kohlensäure | 1,1480 und 1,0163 Grm. | |
| Wasser | 0,5456 und 0,4850 „ | |

was für 5 Atome Kohlenstoff 11,62 und 11,66 Atomen Wasserstoff entspricht, und dieses Gas hatte folglich die Zusammensetzung $C_5 H_{11,64}$. Beide Proben enthalten etwas weniger Wasserstoff als die Formel des Pentans verlangt. Höchst wahrscheinlich ist das Gas eine Mischung von Butylen und Pentan, und die Berechnung ergiebt dann

für No. 2474—75 die Mischung 0,1375 $C_4 H_8$ + 0,890 $C_5 H_{12}$
für No. 2476—77 die Mischung 0,225 $C_4 H_8$ + 0,820 $C_5 H_{12}$.

Nun ist die Verbrennungswärme des Butylens (siehe Seite 70) 650620$^c$, diejenige des in den beiden ersten Versuchen benutzten Gases 844270$^c$, und man findet dann für die Verbrennungswärme des Pentans

$$\frac{844270^c - 0,1375 . 650620^c}{0,89} = 848100^c;$$

und ebenso findet man für die beiden letzten Versuche den Werth 846120$^c$ für reines Pentan; der Mittelwerth ist 847110$^c$. Wollte man dagegen das benutzte Gas als eine Mischung von $C_5 H_{10}$ und $C_5 H_{12}$ annehmen, was jedoch weniger wahrscheinlich ist, so giebt die Berechnung, wenn sie in der Seite 54 besprochenen Weise durchgeführt wird,

| No. 2474—75 | No. 2476—77 |
|---|---|
| $R_1 = 844270^c$ | $R_1 = 840210^c$ |
| $0,22 . 18690^c = 4110$ | $0,36 . 18690^c = 6730$ |
| $f . C_5 H_{12} = 848380^c$ | $f . C_5 H_{12} = 846940^c$ |

oder durchschnittlich 847660$^c$, welcher Werth mit dem oben gefundenen 847110$^c$ fast identisch ist. Ich setze deshalb die Verbrennungswärme des Tetramethylmethans

$$f . C_5 H_{12} = 847110^c,$$

und daraus findet man dann in bekannter Weise für die Bildungswärme desselben

$$(C^5, H^{12}) = \begin{cases} 47850^c \text{ bei constantem Druck,} \\ 44950 \text{ bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

---

## 6. Hexan, Diisopropyl, $(CH)_2(CH_3)_4$.

Das Diisopropyl wurde aus Isopropyljodid und Natrium dargestellt und in gewöhnlicher Weise gereinigt, zuletzt mit concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure. Zwei Producte wurden untersucht; beide hatten den Siedepunkt 58,3° (corr.) bei 755 Mm. Druck. Die eine Probe wurde durch Wasserstoff und Sauerstoff nach der Seite 41 beschriebenen Methode verbrannt, indem der Wasserstoff mit Dämpfen von Diisopropyl gesättigt war. Die zweite Probe wurde durch atmosphärische Luft vergast und mit Sauerstoff verbrannt. Das Calorimeter war in beiden Versuchsreihen dasselbe mit einem Wasserwerth von 2957,4 Gramm.

a. Verbrennung mit Wasserstoff. Die Versuche werden nach der Seite 46 angegebenen Formel (26)

$$R = (t_2 - t_1 - h + \varphi) A . \frac{44 . a}{\alpha} + \omega' + \lambda - \psi'$$

berechnet, indem

$$A = 2957{,}4 \qquad a = 6 \qquad \psi' = 0$$

gesetzt wird. $B$ und $t$ geben den Druck und die Temperatur des Wasserstoffs; $h$ die durch die Verbrennung desselben hervorgebrachte Wärme; ferner

$$\varphi = 0{,}0026 . g . \left(\frac{t_1 + t_2}{2} + 0{,}55 - T\right) \text{ und } \lambda = -\frac{14}{4} l_c.$$

| No. | $T$ | $t_1$ | $t_2$ | $g$ | $\alpha$ | $k$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 0 | Min. | Gramm. | Liter. |
| 2478 | 18,7 | 16,828 | 21,524 | 11,1 | 2,3886 | 4,0 |
| 2479 | 18,7 | 16,612 | 20,506 | 10,1 | 1,7585 | 4,2 |
| 2480 | 20,3 | 18,490 | 21,716 | 8,8 | 1,2115 | 2,9 |
| 2481 | 20,4 | 18,723 | 22,198 | 8,4 | 1,4213 | 3,0 |

| ad No. | $B$ | $t$ | $h$ | $R$ | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Mm. | 0 | 0 | | |
| 2478 | 757,8 | 18,50 | 1,670 | 1000190c | 999500c |
| 2479 | 757,8 | 18,50 | 1,670 | 994560 | |
| 2480 | 763,5 | 19,55 | 1,674 | 1006010 | |
| 2481 | 763,5 | 19,55 | 1,674 | 997220 | |

Der Mittelwerth ist 999500c; die grösste Abweichung von demselben beträgt ein halbes Procent, was für diese sehr complicirten Versuche als befriedigend anzusehen ist.

b. Verbrennung ohne Wasserstoff. In diesen Versuchen wird das Diisopropyl durch atmosphärische Luft vergast; die dazu benutzte Luftmenge ist wie vorher mit $k_2$ bezeichnet. Die Berechnung folgt aus der Formel (23)

$$R = (t_2 - t_1 + \varphi) \frac{2957{,}4 . 264}{\alpha} + \frac{121 (k_1 + k_2) t_c}{\alpha} - \frac{7}{2} t_c,$$

$\varphi$ hat denselben Werth wie oben.

| No. | $T$ | $t_1$ | $t_2$ | $g$ | $\alpha$ | $k_1$ | $k_2$ | $R$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 0 | Min. | Gramm. | Liter. | Liter. | |
| 2482 | 19,1 | 17,011 | 20,075 | 13 | 2,4058 | 3,9 | 0,8 | 998060 |
| 2483 | 19,2 | 17,076 | 20,268 | 13 | 2,5074 | 4,3 | 0,8 | 997900 |
| 2484 | 19,2 | 17,045 | 20,377 | 13 | 2,6111 | 4,3 | 0,8 | 1000700 |

Der Mittelwerth wird hier 998890c oder um 610c geringer als in den Versuchen mit Wasserstoff; die Resultate sind folglich identisch. Man hat dann für die Verbrennungswärme des Diisopropyls als Dampf bei etwa 18°

$$f . C_6 H_{14} = 999200^c,$$

und für die Bildungswärme

$$(C^6, H^{14}) = \begin{cases} 61080^c \text{ bei constantem Druck} \\ 57600 \text{ bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

### b) Aromatische Kohlenwasserstoffe.

## 7. Benzol, $C_6H_6$.

Schon im Jahre 1880 hatte ich die Verbrennungswärme des Benzols gemessen. Mit Hülfe atmosphärischer Luft wurde Benzol verflüchtigt und gasförmig im Sauerstoff verbrannt; durch eine geringe Erwärmung wurde die zur Verdampfung nöthige Wärmemenge zugeführt. Der Wasserwerth des Calorimeters war 1953,5 Gramm; der Einfluss der Lufttemperatur wird nach der Formel

$$\varphi = 0{,}0029 \,.\, g \left(\frac{t_1 + t_2}{2} + 0{,}36^0 - T\right)$$

berechnet, und die Verbrennungswärme für ein Molecül des Körpers folgt aus der Formel

$$R_1 = (t_2 - t_1 + \varphi)\,\frac{1953{,}5 \,.\, 264}{a} + \frac{121\,(k_1 + k_2)\,t_c}{a} - \psi - \tfrac{3}{2}\,l_c;$$

die Bedeutung des Gliedes $\psi$ geht aus den Entwicklungen von Seite 36 hervor.

| No. | $T$ | $t_1$ | $t_2$ | $g$ | $a$ | $k_1$ | $k_2$ | $R_1$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | o | o | o | Min. | Gramm. | Liter. | Liter. | |
| 2485 | 22,0 | 20,347 | 23,586 | 10 | 2,1068 | 2,45 | 2,30 | 799980$^c$ |
| 2486 | 21,8 | 20,810 | 23,155 | 7 | 1,5242 | 1,40 | 1,20 | 799930 |
| 2487 | 21,8 | 20,245 | 23,220 | 8 | 1,9356 | 1,75 | 2,00 | 798490 |
| 2488 | 21,5 | 20,050 | 23,169 | 9 | 2,0226 | 1,45 | 2,40 | 802180 |
| 2489 | 21,5 | 19,955 | 23,289 | 9 | 2,1790 | 1,45 | 2,45 | 795480 |

Der Mittelwerth 799210$^c$ gilt für die Temperatur des verflüchtigen Dampfes, welche etwa 33$^0$ beträgt; wenn wir die Wärmecapacität des Benzoldampfes nach **Regnault** gleich 29,2$^c$ für ein Molecül setzen, so wird die Verbrennungswärme

$$f.\, C_6H_6 = 798770^c \text{ für Dampf bei } 18^0.$$

Zwei Jahre später bestimmte ich die Verbrennungswärme eines aus Hippursäure dargestellten Benzols; das Resultat war bedeutend niedriger als das eben besprochene, nämlich 787950$^c$,

und ich war damals der Meinung, dass der letztere Werth der richtigere sei (vgl. Berichte der Deutschen chem. Ges. **15**, 328). Fortgesetzte Untersuchungen über die aromatischen Kohlenwasserstoffe liessen mich jedoch die Genauigkeit dieser Zahl bezweifeln, und da es bei der kleinen Menge des aus Hippursäure dargestellten Products nicht möglich war, die Reinheit des Benzols ganz zu sichern, so habe ich die Verbrennungsversuche nochmals wiederholt. Ich wählte dazu zwei Producte, von welchen das eine aus der Fabrik Kahlbaum's in Berlin als thiophenfreies reinstes krystallisirtes Benzol geliefert wurde, während das andere Product in der Fabrik Schuchardt's in Görlitz aus Benzoësäure dargestellt und ebenfalls als reinstes krystallisirtes Benzol angegeben war. Die Untersuchung dieser Producte gab für das von Kahlbaum bezogene Benzol folgendes Resultat:

| No. | $T$ | $t_1$ | $t_2$ | $g$ | $a$ | $k_1$ | $k_2$ | $R_1$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 0 | Min. | Gramm. | Liter. | Liter. | |
| 2490 | 17,9 | 16,266 | 19,538 | 13 | 3,1986 | 3,40 | 2,10 | 800760$^c$ |
| 2491 | 18,7 | 16,689 | 20,787 | 15 | 4,0082 | 4,90 | 2,10 | 800960 |
| 2492 | 18,1 | 16,639 | 19,643 | 10 | 2,9410 | 3,10 | 2,10 | 799900 |

Der Wasserwerth des Calorimeters war 2957,4 Gramm, und die Berechnung geschieht nach den Formeln

$$R_1 = (t_2 - t_1 + \varphi)\frac{2957{,}4 \, . \, 264}{a} + \frac{121\,(k_1 + k_2)\,t_c}{a} - \psi - \tfrac{3}{2}t_c,$$

$$\varphi = 0{,}003 \, . \, g\left(\frac{t_1 + t_2}{2} - T\right).$$

Die Temperatur des Dampfes berechnet sich zu 36$^0$ und der gefundene Mittelwerth ist 800540$^c$; man findet daraus die Verbrennungswärme

$$f \, . \, C_6H_6 = 800010^c \text{ für Dampf bei } 18^0.$$

Das aus der Fabrik Schuchardt's bezogene, aus Benzoësäure dargestellte Benzol gab folgendes Resultat:

| No. | $T$ | $t_1$ | $t_2$ | $g$ | $a$ | $k_1$ | $k_2$ | $R_1$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 0 | Min. | Gramm. | Liter. | Liter. | |
| 2293 | 19,6 | 17,817 | 21,360 | 13 | 3,4695 | 3,80 | 2,00 | 800320^c^ |
| 2494 | 19,4 | 17,757 | 21,068 | 13 | 3,2442 | 4,20 | 1,80 | 800230 |
| 2495 | 18,5 | 16,933 | 20,167 | 14 | 3,1703 | 4,00 | 1,87 | 799040 |

Der Wasserwerth ist hier wie oben 2957,4 Gramm, und die Berechnung der Versuche geschieht nach denselben Formeln wie die der Versuche Seite 60; der Mittelwerth ist 799860^c^ und die Temperatur des Dampfes etwa 38°, woraus dann die Verbrennungswärme

$$f.C_6H_6 = 799280^c \text{ für Dampf bei } 18^0.$$

Die drei Bestimmungen der Verbrennungswärme des Benzols verschiedener Abstammung haben fast identische Werthe, 798770, 800010 und 799280^c^ gegeben, und es ist demnach sehr wahrscheinlich, dass das aus Hippursäure dargestellte Benzol, welches eine niedrigere Verbrennungswärme zeigte, nicht ganz rein gewesen ist. Ich setze folglich die Verbrennungswärme des Benzols

$$f.C_6H_6 = \begin{cases} 799350^c \text{ für Dampf bei } 18^0, \\ 801160 \text{ für Dampf beim Siedepunkt.} \end{cases}$$

Die Bildungswärme des Benzols als Dampf bei 18° wird nach diesen Daten

$$(C^6, H^6) = \begin{cases} -12510^c \text{ bei constantem Druck,} \\ -13670 \text{ bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

---

## 8. Toluol, $C_6H_5CH_3$.

Die Verbrennungswärme des Toluols wurde wie des des Benzols bestimmt und zwar mit demselben Calorimeter, mit welchem die letzten Versuchsgruppen durchgeführt sind. Die Berechnung geschieht nach der Formel

$$R_1 = (t_2 - t_1 - \varphi)\frac{2957{,}4\,.\,308}{a} + \frac{141\,(k_1 + k_2)\,t_c}{a} - \psi - 2\,l_c;$$

$\varphi$ hat denselben Werth wie oben in den Versuchen No. 2490 bis 2492; $\psi$ wird nach den Seite 35 u. 36 entwickelten Principien berechnet, weil der Siedepunkt über 100 liegt. Das benutzte Toluol siedete constant bei 110,5° (corr.) und 760,6 Mm. Druck.

| No. | $T$ | $t_1$ | $t_2$ | $g$ | $a$ | $k_1$ | $k_2$ | $R_1$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 0 | Min. | Gramm. | Liter. | Liter. | |
| 2496 | 18,4 | 16,420 | 20,410 | 12 | 3,8072 | 2,85 | 2,88 | 955990$^c$ |
| 2497 | 18,3 | 16,505 | 19,997 | 11 | 3,3123 | 2,90 | 2,54 | 961710 |
| 2498 | 18,2 | 16,207 | 20,352 | 12 | 3,9647 | 2,95 | 2,72 | 954190 |
| 2499 | 18,1 | 15,806 | 20,291 | 13 | 4,2702 | 3,20 | 2,80 | 957420 |
| 2500 | 18,1 | 16,027 | 20,086 | 11 | 3,8720 | 2,95 | 2,09 | 955490 |

Der Mittelwerth ist 956960$^c$; die Temperatur des Dampfes berechnet sich zu 54,2°. Wenn die Molecularwärme desselben zu 35,4$^c$ gesetzt wird, so folgt für die Verbrennungswärme des Toluols

$$f.C_7H_8 = \begin{cases} 958950^c & \text{für Dampf beim Siedepunkt} \\ 955680 & \text{für Dampf bei } 18^0, \end{cases}$$

und die Bildungswärme desselben für den Dampf, bei 18° berechnet, wird dann

$$(C^7, H^8) = \begin{cases} -3520^c & \text{bei constantem Druck} \\ -5260 & \text{bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

---

### 9. Mesitylen, $C_6H_3(CH_3)_3$.

Durch scharfe Fractionirung wurde das Mesitylen von höher siedenden Kohlenwasserstoffen getrennt; das Product siedete bei 161,3° unter dem Druck von 755,5 Mm. Nach den gewöhnlichen Principien corrigirt, würde die Siedetemperatur sich zu 164,3° herausstellen. Die Verbrennung des Körpers wurde ganz wie die des Toluols ausgeführt, und für die Berechnung der Versuche gilt die Formel

$$R_1 = (t_2 - t_1 - \varphi)\frac{2957,4 \, . \, 396}{\alpha} + \frac{181\,(k_1 + k_2)\,t_c}{\alpha} - \psi - 3\,l_c;$$

indem $\varphi$ und $\psi$ wie bei Toluol berechnet werden.

| No. | $T$ | $t_1$ | $t_2$ | $g$ | $\alpha$ | $k_1$ | $k_2$ | $R_1$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 0 | Min. | Gramm. | Liter. | Liter. | |
| 2501 | 19,6 | 18,073 | 21,058 | 13 | 2,7231 | 4,1 | 1,7 | 1,285910c |
| 2502 | 19,5 | 17,988 | 21,041 | 14 | 2,7883 | 4,6 | 1,7 | 1,285360 |

Die Temperatur des Dampfes wird zu 87° berechnet, und da die Molecularwärme desselben zu 48c angenommen werden kann, so folgt die Verbrennungswärme

$$f \, . \, C_9 H_{12} = \begin{cases} 1,289330^c \text{ für Dampf beim Siedepunkt} \\ 1,282310 \text{ für Dampf bei } 18^0. \end{cases}$$

Für die Bildungswärme des Dampfes bei 18° findet man dann in gewöhnlicher Weise

$$(C^9, H^{12}) = \begin{cases} + \;\; 490^c \text{ bei constantem Druck} \\ -2410 \text{ bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

---

## 10. Pseudocumol, $C_6 H_3 (CH_3)_3$.

Das benutzte Product siedete bei 169,2—169,4 (corr.) unter dem Druck von 764,5 Mm. Die Verbrennung wurde ganz wie die des Mesitylens durchgeführt und auch mit denselben Apparaten. Die Berechnung geschieht deshalb nach denselben Formeln wie bei Mesitylen.

| No. | $T$ | $t_1$ | $t_2$ | $g$ | $\alpha$ | $k_1$ | $k_2$ | $R$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 0 | Min. | Gramm. | Liter. | Liter. | |
| 2503 | 22,2 | 20,002 | 24,280 | 13 | 3,9031 | 3,3 | 3,10 | 1283430c |
| 2504 | 22,2 | 19,776 | 24,458 | 14 | 4,2630 | 3,2 | 3,55 | 1285100 |
| 2505 | 22,2 | 20,460 | 24,023 | 11 | 3,2483 | 2,8 | 2,60 | 1285490 |

Der Mittelwerth ist 1284670c; wie für Mesitylen setzen wir auch für Pseudocumol die Molecularwärme des Dampfes zu 48c, und da die Berechnung eine Temperatur des Dampfes von 84° giebt, so wird die Verbrennungswärme des Pseudocumols

$$f.C_9H_{12} = \begin{cases} 1{,}288770^c \text{ für Dampf beim Siedepunkt,} \\ 1{,}281510 \text{ für Dampf bei } 18^0, \end{cases}$$

und folglich die Bildungswärme des Dampfes bei 18°

$$(C^9, H^{12}) = \begin{cases} + 1310^c \text{ bei constantem Druck,} \\ - 1590 \text{ bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

---

c. Ungesättigte Verbindungen.

## 11. Aethylen, $C_2H_4$.

Das Aethylen wurde aus Alkohol und Schwefelsäure dargestellt und in gewöhnlicher Weise gereinigt. Vor der Verbrennung wurde es ebenso wie die übrigen Olefine und andere schwere Kohlenwasserstoffe mit atmosphärischer Luft gemischt, um russfrei verbrennen zu können. Die Versuche wurden mit dem kleineren Calorimeter, dessen Wasserwerth 1953,5 ist, durchgeführt, und die Berechnung der Daten geschieht nach der Formel

$$R = (t_2 - t_1 + \varphi)\,\frac{1953{,}5 \,.\, 88}{a} + \frac{40{,}2\, k_1\, t_c}{a} - l_c$$

$$\varphi = 0{,}003\, g\left(\frac{t_1 + t_2}{2} + 0{,}36 - T\right)$$

| No. | $T$ | $t_1$ | $t_2$ | $g$ | $a$ | $k_1$ | $R$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 0 | Min. | Gramm. | Liter. | |
| 2506 | 17,9 | 16,300 | 19,450 | 8 | 1,6290 | 2,30 | 334020c |
| 2507 | 17,9 | 16,345 | 19,545 | 8 | 1,6580 | 2,30 | 333550 |
| 2508 | 17,9 | 16,422 | 19,573 | 8 | 1,6385 | 2,00 | 332400 |

Der mittlere Werth beträgt 333320c. Ein paar ältere, im Band II, Seite 88 mitgetheilte Versuche No. 763 und 665 geben

len Mittelwerth 333390°; aus sämmtlichen fünf Versuchen folgt lann die Verbrennungswärme des Aethylens

$$f.C_2H_4 = 333350^c$$

ınd die Bildungswärme

$$(C^2, H^4) = \begin{cases} -2710^c \text{ bei constantem Druck,} \\ -3290 \text{ bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

---

## 12. Propylen, normales, $C_3H_6$.

Propylen wurde aus Isopropyljodid und alkoholischer Kalilösung dargestellt; das Gas wurde mit Wasser gewaschen, alsdann getrocknet, vom Quecksilbergasometer aufgenommen und analysirt; die Analyse gab folgende Resultate:

| Kohlensäure. | Wasser. | Formel. |
|---|---|---|
| 1,4908 Grm. | 0,6203 Grm. | $C_3H_{6,102}$ |
| 0,9320 „ | 0,3846 „ | $C_3H_{6,052}$ |
| 1,5417 „ | 0,6275 „ | $C_3H_{5,960}$ |
| 1,7548 „ | 0,7150 „ | $C_3H_{5,988}$ |

Der Mittelwerth ist $C_3H_{6,008}$, und das Product kann folglich wohl als reines Propylen betrachtet werden. Die Verbrennungswärme wurde mit dem kleinen Calorimeter gemessen, und es ist

$$R = (t_2 - t_1 + \varphi)\frac{1953{,}5 \,.\, 132}{a} + \frac{60{,}3\, k_1\, t_c}{a} - \tfrac{3}{2} l_c,$$

$\varphi$ hat denselben Werth wie für Aethylen. Die Versuchsdaten sind:

| No. | $T$ | $t_1$ | $t_2$ | $g$ | $a$ | $k_1$ | $R$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 0 | Min. | Gramm | Liter | |
| 2509 | 17,5 | 16,585 | 18,773 | 9 | 1,1564 | 2,3 | 492820° |
| 2510 | 17,5 | 16,345 | 18,700 | 10 | 1,2346 | 2,8 | 492300 |
| 2511 | 18,4 | 16,955 | 19,605 | 12 | 1,4001 | 3,3 | 491920 |

Später habe ich ein aus Allylbromid durch Zink und stark verdünnte Chlorwasserstoffsäure dargestelltes Propylen untersucht; die Reaction verläuft sehr glatt. Um etwa entstandenen freien Wasserstoff auszuscheiden, wurde das Gas von stark abgekühltem Alkohol absorbirt, dann aus demselben durch Erwärmung entwickelt, gewaschen, getrocknet und der Elementaranalyse unterworfen; das Resultat war

Kohlensäure 1,7693 Grm., Wasser 0,7200 Grm., Formel $C_3\, H_{5,97}$.

Der calorimetrische Versuch wurde ganz wie die folgenden mit Trimethylen durchgeführt und nach den dort angegebenen Formeln berechnet; wie dort ist der Wasserwerth 2957,4 Grm.

| No. | $T$ | $t_1$ | $t_2$ | $g$ | $a$ | $k_1$ | $R$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 0 | Min. | Gramm | Liter | |
| 2512 | 18,7 | 16,900 | 20,478 | 15 | 2,8388 | 5,85 | 493910c |

Der Mittelwerth der vier Versuche giebt die Verbrennungswärme

$$f.\, C_3\, H_6 = 492740,$$

und aus derselben folgt die Bildungswärme

$$(C^3, H^6) = \begin{cases} 3220^c \text{ bei constantem Druck,} \\ 2060 \text{ bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

## 13. Trimethylen, $C_3H_6$.

Die von Herrn Professor **Freund** in Lemberg im Journal für praktische Chemie (2) 26, 367 ff. veröffentlichte Arbeit über Trimethylen veranlasste mich, meine Untersuchungen auch auf diesen Körper auszudehnen. Der Verfasser stellte mir in freundlicher Weise ein Quantum Trimethylenbromid zur Darstellung des Trimethylens zur Verfügung. Ich folgte bei derselben genau der Vorschrift des Verfassers bei der Zersetzung des Bromids durch Natrium in kleinen Portionen; die Reaction ist sehr energisch. Das Gas wurde mit verdünntem Alkohol und mit Wasser gewaschen. Getrocknet wurde dasselbe der

Elementaranalyse unterworfen; in Uebereinstimmung mit der Beobachtung von Herrn Freund fand auch ich einen grösseren Wasserstoffgehalt als den theoretischen. Das erste Präparat mit welchem die Verbrennungsversuche No. 2513—2514 ausgeführt sind, gab

0,8499 Grm. Kohlensäure
0,3780 Grm. Wasser } Formel: $C_3 H_{6,523}$;

das zweite in den Versuchen No. 2515—2516 benutzte Präparat gab die Zusammensetzung

1,0083 Grm. Kohlensäure
0,4410 Grm. Wasser } Formel: $C_3 H_{6,415}$.

Bei der Berechnung der wahren Verbrennungswärme muss auf diesen Ueberschuss von Wasserstoff Rücksicht genommen werden. Die Versuche sind:

| No. | $T$ | $t_1$ | $t_2$ | $g$ | $\alpha$ | $k_1$ | $R_1$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 0 | Min. | Gramm | Liter | |
| 2513 | 19,4 | 17,667 | 20,770 | 12 | 2,3932 | 4,70 | 507160[c] |
| 2514 | 19,5 | 18,159 | 20,900 | 14 | 2,1153 | 4,75 | 508390 |
| 2515 | 18,7 | 17,174 | 18,934 | 9 | 1,3557 | 3,13 | 504130 |
| 2516 | 18,7 | 17,472 | 18,640 | 6 | 0,9023 | 2,12 | 502840 |

Die Versuche werden nach der Formel

$$R_1 = (t_2 - t_1 + \varphi)\frac{2957,4 \,.\, 132}{\alpha} + \frac{60,3\, k_1\, t_c}{\alpha} - \tfrac{3}{2}\, l_c$$

berechnet, in welcher

$$\varphi = 0,003 \,.\, g\left(\frac{t_1 + t_2}{2} - T\right)$$

gesetzt wird. Wenn man voraussetzt, dass der Ueberschuss an Wasserstoff nur von beigemischtem $C_3 H_8$ herrührt, so folgt aus der Formel

$$\frac{2}{2-x}\, C_3 H_{6+x} = C_3 H_6 + \frac{x}{2-x}\, C_3 H_8,$$

dass die Beimischung von $C_3H_8$ für jedes Molecül $C_3H_6$ in den beiden Producten folgende Grösse erreicht hat:

$$\text{No. 2513—14} \quad C_3H_6 + 0{,}353\, C_3H_8$$
$$\text{No. 2515—16} \quad C_3H_6 + 0{,}263\, C_3H_8.$$

Die Verbrennungswärme des reinen Trimethylens wird dann aus den Resultaten für die beiden untersuchten Körpern abgeleitet,

$$f.\, C_3H_6 = R_1 - 0{,}353\ (f.\, C_3H_8 - R_1) = 500200^c$$
$$= R_1 - 0{,}263\ (f.\, C_3H_8 - R_1) = 496740,$$

indem die Verbrennungswärme des Propans nach den vorhergehenden Versuchen gleich 529210$^c$ ist; diejenige des Trimethylens wird dann 498470$^c$.

Später ist es mir gelungen, reines Trimethylen darzustellen; ich mischte zu diesem Zwecke das zu verwendende Trimethylenbromid mit seinem dreifachen Gewicht Pseudocumol (Siedepunkt 165$^0$) und zersetzte die Mischung mit Natrium wie vorher in kleinen Mengen. Die Reaction verläuft alsdann ganz regelmässig; durch die starke Wärmeentwicklung geräth die Flüssigkeit ins Sieden, aber der Dampf wird vom Rückflusskühler zurückgehalten; das entwickelte Gas wird durch stark abgekühlten absoluten Alkohol geleitet, welcher den grössten Theil des Trimethylens absorbirt, die möglicher Weise beigemischten Gase aber durchgehen lässt. Nach Beendigung der Zersetzung wird die alkoholische Lösung schwach erwärmt, das Gas mit Wasser sorgfältig gewaschen und dann getrocknet. Man erhält so etwa ein Liter Gas für je zehn Gramm benutztes Bromid, d. h. 5—6 Mal soviel als ohne Verdünnung des Bromid mit Pseudocumol; die Ausbeute nähert sich sehr der theoretischen. Die Analyse zeigte folgende Zusammensetzung des Gases

$$\left.\begin{array}{lll}\text{Kohlensäure} & 1{,}2851 & \text{Grm.}\\ \text{Wasser} & 0{,}5247 & \text{„}\end{array}\right\} C_3H_{5,988}.$$

Der Gehalt an Wasserstoff stimmt mit dem theoretischen bis auf zwei pro Mille überein, und das Gas darf folglich als reines Trimethylen angesehen werden. Die Verbrennungsversuche mit diesem Gase geben folgendes Resultat.

| No. | $T$ | $t_1$ | $t_2$ | $g$ | $a$ | $k_1$ | $R_1$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 0 | Min. | Gramm | Liter | |
| 2517 | 19,1 | 17,181 | 20,367 | 15 | 2,4997 | 4,68 | 499590ᶜ |
| 2518 | 19,1 | 17,762 | 19,491 | 8 | 1,3520 | 2,43 | 501220 |

Die Berechnung geschieht nach derselben Formel wie oben, nur ist hier

$$\varphi = 0{,}003 \, . \, g\left(\frac{t_1 + t_2}{2} + 0{,}31 - T\right)$$

zu setzen. Der Mittelwerth, 500400ᶜ, stimmt gut mit dem oben gefundenen 498470ᶜ überein, und ich setze demnach die Verbrennungswärme des Trimethylens bei etwa 18⁰

$$f \, . \, C_3 H_6 = 499430^c.$$

Daraus folgt dann die Bildungswärme des Gases bei 18⁰.

$$(C^3, H^6) = \begin{cases} -3470 \text{ bei constantem Druck,} \\ -4630 \text{ bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

---

## 14. Isobutylen, $C_4 H_8$.

Dieser Kohlenwasserstoff wurde aus Isobutylalkohol und Schwefelsäure dargestellt; das sich entwickelnde Gas wurde durch Abkühlung verdichtet und rectificirt. Da dasselbe mit stark russender Flamme brennt, so wurde es im Quecksilbergasometer mit dem anderthalbfachen Volumen Sauerstoff und dem doppelten Volumen atmosphärischer Luft gemischt; das so verdünnte Gas brennt ohne Russ und mit verhältnissmässig schwach leuchtender Flamme. Die quantitative Analyse des Gases gab

$$\left.\begin{array}{l} 1{,}1784 \text{ Grm. Kohlensäure} \\ 0{,}4904 \text{ Grm. Wasser} \end{array}\right\} \text{d. h. } C_3 H_{8,138}.$$

Das Gas enthielt also etwas mehr Wasserstoff als dem Butylen entspricht, worauf bei der Berechnung der calorimetrischen Versuche Rücksicht genommen werden muss. Die

Wassermenge des Calorimeters ist 2957,4 Gramm und die Formel für die Berechnung der Versuche

$$R = (t_2 - t_1 + \varphi)\frac{2957,4 \,.\, 176}{\alpha} + \frac{80,4\,(k_1 + k_2)\,t_c}{\alpha} - 2\,l_c$$

$$\varphi = 0,003 \,.\, g\left(\frac{t_1 + t_2}{2} - T\right).$$

Die Spalte $(k_1 + k_2)$ in der Tabelle enthält die Summe des Sauerstoffs und des dem Butylen beigemischten Gases.

| No. | $T$ | $t_1$ | $t_2$ | $g$ | $\alpha$ | $k_1 + k_2$ | $R$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 0 | Min. | Gramm | Liter | |
| 2519 | 18,4 | 16,418 | 19,877 | 14 | 2,7539 | 5,57 | 654490$^c$ |
| 2520 | 18,3 | 16,680 | 19,944 | 15 | 2,6170 | 5,45 | 651910 |

Der Mittelwerth der beiden Versuche ist 653200$^c$; wird von demselben 0,138 . 18690$^c$ abgezogen (siehe Seite 54), so folgt die Verbrennungswärme des reinen Isobutylens in gasförmigem Zustande

$$f.\,C_4H_8 = 650620^c,$$

und man findet dann für die Bildungswärme desselben

$$(C^4, H^8) = \begin{cases} 10660^c \text{ bei constantem Druck,} \\ 8920 \text{ bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

---

## 15. Amylen, $C_5H_{10}$. ✓

Das benutzte Amylen siedete constant bei 36,5° und war demnach wohl als Trimethyläthylen anzusehen. Es wurde durch Wasserstoff verflüchtigt und mit Sauerstoff verbrannt, wie Seite 41 beschrieben worden ist. Die Verbrennung ist in dieser Weise ganz russfrei. Die Berechnung geschieht nach den Seite 42 angegebenen Formeln 20 und 21, in welcher hier für Amylen

$$A = 2053,5 \text{ Grm.} \qquad a = 5 \qquad \psi' = 0$$

gesetzt wird; die Formel wird dann

$$R = (t_2 - t_1 + \varphi - h)\frac{2053,5 \,.\, 220}{\alpha} + \frac{100\,(k - 2,64)\,t_c}{\alpha} - \tfrac{5}{2}\,l_c;$$

ferner ist

$$\varphi = 0,0026\,g\left(\frac{t_1 + t_2}{2} + 0,55 - T\right).$$

| No. | $T$ | $t_1$ | $t_2$ | $g$ | $\alpha$ | $k$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 0 | Min. | Gramm | Liter |
| 2521 | 20,5 | 17,492 | 23,874 | 9,3 | 2,2374 | 3,7 |
| 2522 | 20,5 | 17,002 | 23,428 | 10 | 2,2571 | 3,8 |
| 2523 | 20,5 | 17,300 | 23,515 | 9,1 | 2,1405 | 3,6 |
| 2524 | 20,5 | 17,460 | 23,922 | 9,1 | 2,2888 | 3,5 |
| 2525 | 20,5 | 17,360 | 23,787 | 9,7 | 2,2720 | 3,8 |

| ad No. | $B$ | $t$ | $h$ | $R$ | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Mm. | 0 | 0 | | |
| 2521 | 760,9 | 20,20 | 2,395 | 808850$^c$ | |
| 2522 | 760,9 | 20,25 | 2,395 | 808680 | |
| 2523 | 761,0 | 20,15 | 2,396 | 808700 | 807630$^c$ |
| 2524 | 760,7 | 20,15 | 2,395 | 806310 | |
| 2525 | 760,7 | 20,30 | 2,394 | 805620 | |

Die Verbrennungswärme des Amylens wird also

$$f\,.\,C_5H_{10} = 807630^c \text{ für Dampf bei } 18^0,$$

und daraus folgt dann die Bildungswärme des dampfförmigen Körpers bei 18⁰

$$(C^5, H^{10}) = \begin{cases} 18970^c \text{ bei constantem Druck,} \\ 16650 \text{ bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

---

## 16. Diallyl, $C_6H_{10}$.

Diallyl wurde aus Allylbromid und Natrium dargestellt; das Product siedete bei 59,7⁰ (corr.) unter dem Druck von 763,5 Mm. Die Verbrennung wurde wie gewöhnlich durchgeführt, indem der Körper durch einen Luftstrom (Sauerstoff und atmo-

sphärischer Luft) verflüchtigt und als Gas verbrannt wurde. Das Calorimeter hatte den Wasserwerth 2957,4 Grm., und die Berechnungsformeln werden dann

$$R_1 = (t_2 - t_1 + \varphi)\frac{2957,4 \,.\, 264}{a} + \frac{60,6\,(k_1 + k_2)\,t_c}{a} - \tfrac{3}{8}\,l_c - \psi$$

$$\varphi = 0,003\,g\left(\frac{t_1 + t_2}{2} - T\right).$$

Da die Temperatur des durch Luft verdünnten Dampfes ungefähr gleich der Lufttemperatur ist, wird $\psi$ hier eine fast verschwindende Grösse.

| No. | $T$ | $t_1$ | $t_2$ | $g$ | $a$ | $k_1$ | $k_2$ | $R_1$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 0 | Min. | Gramm | Liter | Liter | |
| 2526 | 18,6 | 16,505 | 20,757 | 9 | 3,5670 | 2,70 | 1,75 | 933260c |
| 2527 | 18,7 | 16,522 | 20,754 | 11 | 3,5457 | 3,25 | 1,93 | 934240 |
| 2528 | 18,1 | 16,038 | 20,211 | 11 | 3,5092 | 3,25 | 2,06 | 931670 |
| 2529 | 18,0 | 15,905 | 20,199 | 7,3 | 3,6032 | 2,90 | 0,92 | 932540 |

Da der Mittelwerth 932930c beträgt und die Temperatur des Dampfes sich zu etwa 21° herausstellt, so wird die Verbrennungswärme des Diallyls

$$f.\,C_6H_{10} = 932820^c \text{ für Dampf bei } 18^0;$$

aus derselben folgt dann die Bildungswärme des Diallyls als Dampf bei 18°

$$(C^6, H^{10}) = \begin{cases} -\ \ 9260^c \text{ bei constantem Druck,} \\ -\ 11580 \text{ bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

---

## 17. Acetylen, $C_2H_2$.

Schon im Band II, Seite 92 habe ich meine älteren Versuche über die Verbrennungswärme des Acetylens mitgetheilt; das benutzte Acetylen wurde durch partielle Verbrennung von Aethylen gebildet, von ammoniakalischer Kupferlösung absorbirt und durch Chlorwasserstoff wieder ausgeschieden; das Gas wurde dann, mit atmosphärischer Luft und Sauerstoff gemischt, im Calorimeter verbrannt; das Resultat war eine Verbrennungswärme von 310570c für ein Molecül. Diese im Jahre

1872 durchgeführte Untersuchung (vgl. Annalen der Physik und Chemie Band 148, Seite 368 ff.) habe ich neun Jahre später mit andern Apparaten wiederholt.

Das für die später im Jahre 1881 durchgeführte Untersuchung benutzte Acetylen wurde aus Aethylenbromid und Natronkalk dargestellt, die Kupferverbindung gebildet, und dieselbe mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt. Das Gas gab in der Elementaranalyse

1,8861 Grm. Kohlensäure
0,3883 Grm. Wasser } $C_2 H_{2,013}$,

und die Verbindung darf deshalb wohl als rein angesehen werden. Die Verbrennung wurde mit Wasserstoff und Sauerstoff ausgeführt in der Seite 41 beschriebenen Weise; unter diesen Umständen brennt das Acetylen mit schwach leuchtender Flamme ohne Russ und ohne Absatz von Graphit in der Brennermündung. Die Berechnung der Versuche geschieht nach der Formel

$$R = (t_2 - t_1 + \varphi - h)\frac{2053{,}5 \cdot 88}{\alpha} + \frac{40{,}2}{\alpha}(k - 2{,}64)\, t_c - \tfrac{1}{2}\, l_c,$$

da der Wasserwerth des Calorimeters 2053,5 Gramm war; für $\varphi$ ist zu setzen

$$\varphi = 0{,}0029 \, . \, g \left(\frac{t_1 + t_2}{2} + 0{,}36 - T\right).$$

| No. | $T$ | $t_1$ | $t_2$ | $g$ | $\alpha$ | $k$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 0 | Min. | Gramm | Liter |
| 2530 | 21,2 | 18,260 | 23,272 | 9,0 | 1,5371 | 3,56 |
| 2531 | 21,4 | 18,588 | 23,875 | 9,1 | 1,7187 | 3,55 |
| 2532 | 21,4 | 18,582 | 23,890 | 8,1 | 1,7122 | 3,50 |
| 2533 | 21,4 | 18,777 | 23,565 | 8,0 | 1,4108 | 3,50 |

| ad No. | $B$ | $t$ | $h$ | $R$ | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Mm. | 0 | 0 | | |
| 2530 | 758,3 | 21,35 | 2,374 | 310300° | 309520° |
| 2531 | 758,3 | 21,35 | 2,374 | 307150 | |
| 2532 | 758,3 | 21,45 | 2,373 | 310510 | |
| 2533 | 758,3 | 21,45 | 2,373 | 310130 | |

Der Mittelwerth, 309520$^c$, ist um 820$^c$ geringer als der im Band II, Seite 93 vorläufig mitgetheilte Werth 310340$^c$; der Unterschied ist dadurch entstanden, dass ich die Versuche hier nach denselben Principien wie bei allen anderen mitgetheilten Verbrennungsversuchen umgerechnet habe. — Die Versuche vom Jahre 1872 geben (siehe l. c.) den Werth 310570$^c$, und der Mittelwerth der beiden Versuchsgruppen ist also 310050$^c$. Die Verbrennungswärme des Acetylens ist dann

$$f . C_2 H_2 = 310050^c \text{ bei etwa } 18^0,$$

und die Bildungswärme des Acetylens wird

$$(C^2, H^2) = \begin{cases} -47770^c \text{ bei constantem Druck,} \\ -47770 \text{ bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

---

## 18. Allylen, $C_3 H_4$.

Das zu untersuchende Allylen wurde aus Monobrompropylen dargestellt, indem der Dampf dieses Körpers über schwach erhitzten Kalk geleitet und das gebildete Gas von ammoniakalischer Kupferlösung absorbirt wurde; durch Zersetzung des ausgewaschenen gelbgrünen Niederschlages mit Chlorwasserstoffsäure wurde alsdann reines Allylen erhalten. Die Elementaranalyse des Gases gab

$$\left.\begin{array}{l} 1{,}7644 \text{ Grm. Kohlensäure} \\ 0{,}4775 \text{ Grm. Wasser} \end{array}\right\} \text{ entsprechend } C_3 H_{3,97}$$

oder bis auf weniger als ein Procent der Wasserstoffmenge der Formel $C_3 H_4$ entsprechend.

Das mit dem Monobrompropylen isomere Allylbromid wird nicht in derselben Weise wie ersteres zersetzt, diente aber indirekt zur Darstellung desselben. Allylbromid zersetzt sich nämlich sehr leicht und glatt in Propylen durch Behandlung mit Zink und verdünnter Chlorwasserstoffsäure; so lange Allylbromid zugegen ist, findet keine Wasserstoffentbindung statt. Die Analyse des gebildeten Propylens gab (vergl. Seite 66)

1,7693 Grm. Kohlensäure } entsprechend $C_3 H_{5,97}$.
0,7200 „ Wasser }

Das Propylen wurde von Brom absorbirt und das gebildete Propylenbromid durch alkoholische Kalilösung zersetzt. Die Zersetzung vollzieht sich ohne Gasentwicklung, aber unter starker Erwärmung, so dass ein Rückflusskühler nothwendig wird. Nach beendeter Reaction wird das Monobrompropylen abdestillirt, gewaschen und rectificirt. Ich wählte diesen etwas weitläufigen Weg zur Darstellung von Propylenbromid, weil das käufliche, sogenanntes reines Propylenbromid, wahrscheinlich etwas Aethylenbromid enthielt, denn bei der Zersetzung durch alkoholische Kalilösung bildete sich Acetylen neben Monobrompropylen, während das aus Allylbromid dargestellte sich in diesen Körper ohne Gasentwicklung umsetzt. —

Das Allylen wurde vor der Verbrennung mit dem doppelten Volumen atmosphärischer Luft und dem halben Volumen Sauerstoff gemischt. Das Gemisch brennt alsdann in Sauerstoff mit schwach leuchtender Flamme und ohne Graphit in der Brenneröffnung abzusetzen. Zur Berechnung der folgenden Versuche wird die Formel

$$R = (t_2 - t_1 + \varphi)\frac{2957,4 . 132}{a} + \frac{60,3\,(k_1 + k_2)\,t_c}{a} - l_c$$

benutzt, indem

$$\varphi = 0,003 . g\left(\frac{t_1 + t_2}{2} - T\right).$$

| No. | $T$ | $t_1$ | $t_2$ | $g$ | $a$ | $k_1$ | $k_2$ | $R$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 0 | Min. | Gramm | Liter | Liter | |
| 2534 | 17,2 | 15,159 | 17,917 | 14 | 2,2879 | 3,6 | 1,15 | 467720c |
| 2535 | 17,4 | 16,677 | 18,121 | 8 | 1,2114 | 1,9 | 0,60 | 467370 |

$k_2$ ist das Volumen der dem Allylen beigemischten Luft. Die Verbrennungswärme des Allylens ist demnach

$$f . C_3 H_4 = 467550^c$$

und die Bildungswärme desselben:

$$(C^3, H^4) = \begin{cases} -39650^c \text{ bei constantem Druck,} \\ -40530 \text{ bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

## 19. Dipropargyl, $C_6H_6$.

Durch die Güte des Entdeckers des Dipropargyls, Herrn Professor Louis Henry, kam ich in den Besitz einer hinlänglichen Menge reinen Dipropargyls. Der Körper war farblos und siedete bei 84—86°; bekanntlich ändert der Siedepunkt dieses Kohlenwasserstoffs sich während der Rectification, denn es bildet sich stets eine geringe Menge eines condensirten Kohlenwasserstoffs, der als harziger Körper bei der Rectification zurückbleibt, so oft man auch die Rectification wiederholt. Dieser harzige Körper ist, wie schon Henry beobachtete, sehr explosiv und zerschmettert oft das Gefäss, wenn die Rectification sich dem Schluss nähert. Das für die calorimetrische Untersuchung benutzte Dipropargyl war frisch rectificirt; es wurde im Universalbrenner durch atmosphärische Luft verflüchtigt, so dass es russfrei verbrannte; die zur Verflüchtigung benutzte Gasmenge, die nicht mit Dipropargyldampf ganz gesättigt sein darf, ist in der Tabelle mit $k_2$ bezeichnet. Die Berechnungsformel wird

$$R = (t_2 - t_1 + \varphi)\frac{2957,4 . 264}{\alpha} + \frac{120,6\,(k_1 + k_2)\,t_c}{\alpha} - \tfrac{3}{4}\,l_c$$

wenn

$$\varphi = 0,0026 . g\left(\frac{t_1 + t_2}{2} + 0,55 - T\right).$$

| No. | $T$ | $t_1$ | $t_2$ | $g$ | $\alpha$ | $k_1$ | $k_2$ | $R$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 0 | Min. | Gramm | Liter | Liter | |
| 2536 | 19,35 | 17,837 | 19,668 | 18 | 1,6325 | 2,9 | 2,5 | 882080c |
| 2537 | 19,35 | 17,815 | 19,840 | 18 | 1,7978 | 3,3 | 2,05 | 885590 |
| 2538 | 19,4 | 17,522 | 20,176 | 19 | 2,3621 | 4,3 | 2,5 | 883170 |
| 2539 | 19,2 | 17,418 | 19,806 | 18 | 2,1315 | 3,9 | 2,6 | 880690 |

Der Mittelwerth giebt die Verbrennungswärme des Dipropargyls

$$f.\,C_6H_6 = 882880^c \text{ für Dampf bei } 18^0,$$

und daraus folgt die Bildungswärme des gasförmigen Dipropargyls bei etwa 18°

$$(C^6, H^6) = \begin{cases} -\,96040^c \text{ bei constantem Druck,} \\ -\,97200 \text{ bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

# III.
# Haloidverbindungen.

## 1. Die für Chloride benutzte Untersuchungsmethode.

Die meisten Chlorverbindungen der Alkoholradikale sowie die übrigen Chlorsubstitutionsproducte der Kohlenwasserstoffe verbrennen ohne Schwierigkeit im Sauerstoff, wenn im Molecül eine grössere Anzahl Wasserstoffatome als Chloratome enthalten sind; aber auch die übrigen Verbindungen lassen sich im Sauerstoff verbrennen, wenn man den Dampf derselben mit Wasserstoff mischt.

Schon im zweiten Bande dieses Werkes Seite 339 ff. habe ich die von mir benutzte Methode zur Bestimmung der Bildungswärme von Verbindungen wie Kohlenstofftetrachlorid, Perchloräthan, Chloroform u. s. w. durch Verbrennung derselben mit Wasserstoff und Sauerstoff beschrieben und die Resultate bezüglich der beiden ersten Körper, für welche eine Bestimmung der Bildungswärme bis dahin als unerreichbar schien, mitgetheilt.

Ohne auf die Einzelheiten der Methode, die auch zur Verbrennung anderer stark kohlenstoffhaltiger Verbindungen Anwendung findet und deshalb auch oben Seite 41 besprochen worden ist, einzugehen, will ich hier nur daran erinnern, dass der zu verbrennende Körper, im Universalbrenner erhitzt, durch Wasserstoff vergast wird, und zwar wird die Temperatur so geregelt, dass das durch die Brennöffnung ausströmende Gasgemenge russfrei ohne Absatz von Graphit verbrennt. Das für jeden Versuch benutzte Volumen Wasserstoff ist stets dasselbe, und die dem Calorimeter durch die Verbrennung desselben zugeführte Wärmemenge lässt sich also genau berücksichtigen (siehe Seite 42).

Zu den unmittelbar brennbaren Chlorverbindungen (ausser Carbonylchlorid, dessen Verbrennungswärme schon Band II, Seite 362 ff. besprochen worden ist) gehören nur drei bei gewöhnlicher Temperatur gasförmige Körper, nämlich Methyl-

chlorid, Aethylchlorid und Vinylchlorid; dieselben können also vom Quecksilbergasometer aufgenommen und als Gase verbrannt werden; aber nur das Methylchlorid lässt sich ungemischt verwenden, die beiden anderen Gase müssen vor der Verbrennung verdünnt werden, weil sie sonst bei der Verbrennung Graphit in der Brennöffnung absetzen. Zur Verdünnung der Gase benutze ich ein Gemisch von Sauerstoff und Stickstoff, welches 40—50 Procent des ersteren enthält, und der zu verbrennende Körper wird mit etwa dem gleichen Volumen im Gasbehälter verdünnt; alsdann bietet die Verbrennung durchaus keine Schwierigkeit dar.

Die übrigen Verbindungen, welche bei der Lufttemperatur von etwa 18° flüssig sind — Monochlorpropylen doch ausgenommen, weil es bei etwa 23° siedet und deshalb leicht mit Sauerstoff gemischt als gasförmig verbrannt werden kann —, werden im Universalbrenner erwärmt und durch einen, ebenfalls 40—50 Procent Sauerstoff enthaltenden Luftstrom vergast. Da sowohl die bekanntlich durch einen elektrischen Strom bewirkte Erwärmung, ebenso wie die Geschwindigkeit des Luftstromes genau regulirt werden kann, so ist es leicht, ein solches Verhältniss zwischen Dampf und Luft hervorzubringen, dass die Verbrennung in zweckmässiger Weise verläuft; wenn die Regulirung stattgefunden hat, so bleibt das Mischungsverhältniss von einem Versuche zum andern ganz constant.

Die Zufuhr von Sauerstoff zum Calorimeter wird in diesen wie in allen übrigen Versuchen so geregelt, dass etwa die Hälfte des Sauerstoffs als solcher mit den Verbrennungsproducten gemischt aus dem Calorimeter wieder austritt.

Bei normaler Verbrennung sollte sich nur Kohlensäure, Wasser und Chlorwasserstoff bilden; da der Verbrennungsraum stets mit zehn Gramm Wasser beschickt wird, so bildet sich eine Lösung von Chlorwasserstoff im Wasser. Die gesammte Chlormenge des brennenden Körpers wird aber niemals ganz zu Chlorwasserstoff, besonders dann nicht, wenn der brennende Körper arm an Wasserstoff ist; ein Theil desselben tritt stets als freies Chlor hervor, denn Sauerstoff zersetzt gasförmigen Chlorwasserstoff um so leichter, je weniger Wasserdampf zugegen ist. Deshalb ist die Menge des Chlors verhältnissmässig

grösser für Methylchlorid als für die höheren homologen Glieder; die Verbrennung von Methylchlorid gab 6,5 Procent der ganzen Chlormenge als freies Chlor, Aethylchlorid dagegen nur 4, Propylchlorid 2,5 und Isobutylchlorid 0,2 Procent; Aethylenchlorid gab sechs Procent der Chlormenge, während das entsprechende Aethylchlorid nur vier Procent derselben als freies Chlor lieferte u. s. w.

Mit der Kohlensäure strömt demnach stets etwas Chlor aus dem Calorimeter aus, aber auch eine geringe Menge von gasförmiger Chlorwasserstoffsäure entweicht aus demselben ohne vom Wasser absorbirt zu werden.

Um die Berechnung der Wärmemenge für die normale Verbrennung durchführen zu können, muss nun nothwendig die Menge des in jedem dieser drei Zustände auftretenden Chlors ermittelt werden. Deshalb werden die aus dem Calorimeter austretenden Gase durch eine Absorptionsröhre geführt, welche mehrere, durch etwas gereinigte Baumwolle getrennte Schichten von festem, gepulvertem nicht ganz trocknem Jodkalium enthält; durch dasselbe wird das freie Chlor und ein Theil des gasförmigen Chlorwasserstoffs absorbirt. Alsdann treten die Gase in einen Liebig'schen Kugelapparat, welcher mit einer zehnprocentigen Jodkaliumlösung gefüllt ist, hinein; der Lösung wird für jeden Versuch 0,00005 Mol. unterschwefligsaures Natron zugefügt; denn da die Lösung wesentlich nur dazu dient, um den vom Gasstrom aufgenommenen Joddampf und etwas Chlorwasserstoff zurückzuhalten, so wird sie durch den Zusatz des unterschwefligsauren Salzes zu einer Controlle für die vollständige Absorption; gewöhnlich bleibt die Lösung ungefärbt. Schliesslich geht die Luft durch den Trockenapparat zu den Seite 18 ff. besprochenen Absorptionsapparaten für Kohlensäure fort und von diesen zum Aspirator.

Nach Beendigung des Verbrennungsversuches wird die gebildete Lösung von Chlorwasserstoff des Verbrennungsraumes aufgehoben und letzterer, sowie die etwa 1,8 Meter lange spiralförmige Röhre, welche wie die Verbrennungskammer ganz aus Platin dargestellt ist, mit Wasser wiederholt ausgespült. Die gewonnene Flüssigkeit enthält nun alle im Calorimeter absorbirte Chlorwasserstoffsäure, sowie auch eine

Spur von Chlor gelöst, welche letztere durch Zusatz von einigen Tropfen Jodkaliumlösung und mit unterschwefligsaurem Natron titrirt bestimmt wird; die Menge des freien Chlors beträgt gewöhnlich nur etwa 0,00004 Atome für jeden Versuch. Alsdann wird die Flüssigkeit mit Lackmus versetzt und mit Natronlösung titrirt; die Menge der in derselben enthaltenen Chlorwasserstoffsäure, in Molecülen ausgedrückt, wird durch $\varrho_0$ bezeichnet, entspricht folglich $\varrho_0$ Atomen Chlor.

Der Inhalt der Absorptionsapparate mit Jodkalium wird entleert und die Leitungsröhren ausgespült; die Menge des freien Jod wird durch unterschwefligssaures Natron gemessen; dieselbe, in Atomen ausgedrückt, giebt also diejenige des freien Chlors; diese wird, um die im Calorimeter nachgewiesenen höchst geringen Mengen Chlor vermehrt, in der Folge mit $\varrho$ bezeichnet werden.

Nach der Titrirung des Jods wird die Flüssigkeit mit Lackmustinctur versetzt und die freie Säure titrirt; ihre Menge, in Molecülen ausgedrückt, ist das $\varrho_1$ der Tabellen; dieser Theil der Säure ist also gasförmig aus dem Calorimeter ausgetreten.

Die so gefundenen drei Werthe $\varrho_0$, $\varrho$ und $\varrho_1$ werden nun für die Berechnung der Wärme der normalen Verbrennung, bei welcher Kohlensäure und Chlorwasserstoff als gasförmig, dagegen das Wasser als flüssiger Körper angenommen werden, benutzt.

Die drei Werthe bieten aber auch ein sehr willkommenes Mittel zur Beurtheilung der Reinheit der benutzten Körper; denn die Summe $(\varrho_0 + \varrho + \varrho_1)$ giebt, in Atomen ausgedrückt, die totale Chlormenge des verbrannten Körpers und entspricht demnach der ebenfalls gemessenen Menge Kohlensäure, welche, in Grammen ausgedrückt, in den Tabellen mit $\alpha$ bezeichnet wird. Zwischen diesen beiden Grössen muss ein einfaches Verhältniss bestehen; denn die Verbrennung der Verbindung $C_a H_b Cl_c$ giebt $a . 44$ Gramm Kohlensäure für jede $c$ Atome Chlor, und folglich muss das Verhältniss

$$a : c = \frac{\alpha}{44} : (\varrho_0 + \varrho + \varrho_1)$$

bestehen, falls der untersuchte Körper rein gewesen ist.

Die benutzte Methode giebt also gleichzeitig eine quantitative Bestimmung des Gehalts an Kohlenstoff und Chlor in der verbrannten Menge des untersuchten Körpers. Mit welcher Schärfe man unter solchen Umständen die Reinheit der Körper nachweisen kann, geht aus den die Versuchsdaten enthaltenden Tabellen hervor. So wurde in zwei Versuchen mit Propylchlorid 4,8911 Gramm Kohlensäure gebildet, während die Bestimmung der Chlormenge folgende Werthe gab:

| | | |
|---|---|---|
| im Calorimeter als Chlorwasserstoff, | $\varrho_0 = 0{,}03573$ | Atome Chlor |
| ausserh. desselb. als Chlorwasserstoff, | $\varrho_1 = 0{,}00032$ | „ „ |
| „ „ „ Chlor, | $\varrho = 0{,}00093$ | „ „ |
| | $\Sigma\varrho = 0{,}03698$ | Atome Chlor. |

Nun enthält das Propylchlorid, $C_3H_7Cl$, für jedes Atom Chlor drei Atome Kohlenstoff; die oben gefundenen 4,8911 Gramm Kohlensäure entsprechen folglich

$$\frac{4{,}8911}{3\,.\,44} = 0{,}03705 \text{ Atomen Chlor,}$$

welcher Werth mit dem direkt gefundenen bis auf zwei pro Mille übereinstimmt.

Bei Isobutylchlorid, $C_4H_9Cl$, wurde in zwei Versuchen 5,2665 Gramm Kohlensäure gebildet; dieses Gewicht entspricht also

$$\frac{5{,}2665}{4\,.\,44} = 0{,}02992 \text{ Atomen Chlor;}$$

gefunden wurde

| | |
|---|---|
| $\varrho_0 = 0{,}02898$ | Atome Chlor |
| $\varrho_1 = 0{,}00025$ | „ „ |
| $\varrho = 0{,}00071$ | „ „ |
| $\Sigma\varrho = 0{,}02994$ | Atome Chlor, |

d. h. völlig mit der aus der Kohlensäuremenge berechneten übereinstimmend, was für die Reinheit des Körpers, dann aber auch für die vollständige Verbrennung desselben bürgt.

So zeigten auch die Versuche, wie schwierig es ist, Methylchlorid und Aethylchlorid ganz rein zu erhalten; denn es ist denselben stets eine grössere oder geringere Menge des entsprechenden Aethers beigemengt. Ein aus der rühmlich bekannten

Fabrik von Kahlbaum bezogenes Methylchlorid enthielt 0,0998 Mol. Dimethyläther, $CH_3 . O . CH_3$, auf ein Mol. $CH_3 Cl$; ein anderes in meinem Laboratorium durch Zinkchlorid, Chlorwasserstoff und Alkohol dargestelltes und durch concentrirte Schwefelsäure gereinigtes Product enthielt auf jedes Molecül 0,0203 Mol. $CH_3 . O . CH_3$. Sogar bei der Zersetzung von Alkohol durch Phosphorpentachlorid bildet sich Aether, obgleich in geringer Menge; ein in dieser Weise dargestelltes Aethylchlorid enthielt auf jedes Molecül 0,008 Mol. Diäthyläther (vgl. die unten folgenden Specialuntersuchungen). Selbstverständlich muss bei der Berechnung der Verbrennungsversuche mit solchen Körpern der Einfluss der Beimischungen berücksichtigt werden; wie wir aber später sehen werden, ist der Einfluss nur gering, weil die Verbrennungswärme der Chlorverbindungen und der Aether auf gleiche Kohlenstoffmenge reducirt und unter den Versuchbedingungen nur wenig verschieden sind. —

Da in diesen Versuchen zur Bestimmung der Verbrennungswärme der Haloidverbindungen zwei Liebig'sche Absorptionsapparate, einer für Chlor und der andere für Kohlensäure benutzt werden, so muss besonders dafür gesorgt werden, dass keine Schwankung des Luftdrucks im Verbrennungsraume stattfindet. Dieses wird in der schon Seite 7 ff. beschriebenen Weise erreicht, indem die Luftleitungsröhren zwischen dem Calorimeter und dem ersten Absorptionsapparate an zwei Stellen am besten durch Einpressen eines kleinen Stöpsel von Baumwolle in die Glasröhre verengt werden. — Bei allen Versuchen mit den Haloidverbindungen sind Kautschukröhren möglichst zu vermeiden.

---

## 2. Formeln für die Berechnung der Versuche mit Chloriden.

Die Berechnung der Verbrennungswärme der Chlorverbindungen aus den Beobachtungen geschieht nach den schon Seite 27 ff. entwickelten Hauptformeln. Da aber die Verbrennungsproducte hier verschiedene sein können, indem ausser Kohlensäure und Wasser auch Chlorwasserstoff theils als

wässrige Lösung, theils gasförmig, sowie auch gasförmiges Chlor als Verbrennungsproducte auftreten können und zwar in wechselnder Menge, so muss die Berechnung so geführt werden, dass sie stets vergleichbare Resultate giebt. Am zweckmässigsten scheint es, die Verbrennungswärme für diejenige Verbrennung zu suchen, welche alles Chlor als gasförmigen Chlorwasserstoff erscheinen lässt, während der Rest des Wasserstoffs flüssiges Wasser bildet. Für eine Verbindung mit der Molecularformel $C_a H_b Cl_c$ werden also

$a$ Mol. gasförmige Kohlensäure,

$c$ Mol. gasförmiger Chlorwasserstoff,

$\frac{b-c}{2}$ Mol. flüssiges Wasser

durch die Verbrennung gebildet; ist die Anzahl der Chloratome grösser als diejenige der Wasserstoffatome, d. h. $c$ grösser als $b$, so wird der fehlende Wasserstoff als freier Wasserstoff an der Verbrennung theilnehmend gedacht.

Der Verbrennungsraum ist für jeden Versuch mit zehn Gramm Wasser beschickt und wird der grösste Theil des Chlorwasserstoffs von diesem absorbirt. Die durch die Absorption entbundene Wärme ist sowohl von der Menge des Chlorwasserstoffs als von der Concentration der entstandenen Lösung abhängig. Nach meinen Versuchen (Band III, Seite 11—13 und 68—72) beträgt die Wärmetönung der Absorption von einem Molecül gasförmigen Chlorwasserstoffs durch $s$ Molecüle Wasser

$$(HCl, s H^2 O) = 17355^c - \frac{11980^c}{s}.$$

Wenn nun im Verbrennungsversuche $x$ Molecüle Wasser gebildet werden, so ist die ganze Wassermenge des Verbrennungsraumes, in Molecülen ausgedrückt,

$$\frac{10 + x}{18}.$$

Werden ferner von dieser Wassermenge $\varrho_0$ Molecül Chlorwasserstoff absorbirt, so wird die Wassermenge auf ein Mol. Chlorwasserstoff berechnet

$$s = \frac{10 + x}{18 . \varrho_0},$$

und die durch Absorption des Chlorwasserstoffs entbundene Wärme

$$\varrho_0 (HCl, s H^2 O) = \varrho_0 . 17355^c - \varrho_0^2 11980 . \frac{18}{10 + x}.$$

Nun kann man die im Versuche gebildete Wassermenge oder $x$ durchschnittlich gleich ein Gramm setzen — der Einfluss derselben ist überhaupt nur gering — und folglich wird die Absorptionswärme

$$\varrho_0 17355^c - \varrho_0^2 . 19603^c.$$

Ein Theil des Chlors der verbrennenden Verbindung ist als freies Chlor in den Verbrennungsproducten enthalten, während der Wasserstoff, welcher mit diesem Antheil der Chlormenge Chlorwasserstoff gebildet haben sollte, sich mit Sauerstoff zu Wasser verbunden hat. Für jedes Atom freies Chlor ist demnach ein halbes Molecül Wasser mehr und ein Molecül Chlorwasserstoff weniger als bei der normalen Verbrennung gebildet; die Wärmetönung ist demnach um

$$\tfrac{1}{2}(H^2, O) - (H, Cl) = \tfrac{1}{2} . 68360^c - 22000^c = 12180^c$$

vermehrt worden. Wenn nun im Versuche $\varrho$ Atome freies Chlor gebildet werden, so wird dadurch die Wärmemenge um

$$\varrho . 12180^c$$

erhöht. Die ganze Wärmemenge, welche theils durch Absorption von Chlorwasserstoff, theils durch das Auftreten von freiem Chlor dem Calorimeter zugeführt wird, erreicht für jeden Versuch den Werth

$$\varrho_0 . 17355^c - \varrho_0^2 . 19603^c + \varrho . 12180^c.$$

Wird die Chlormenge nicht für jeden Verbrennungsversuch besonders bestimmt, sondern für zwei oder mehrere mit demselben Körper durchgeführten Verbrennungsversuchen gemeinschaftlich gemessen, jedoch die Wassermenge des Verbrennungsraumes für jeden Versuch erneuert, so wird die totale Wassermenge für $n$ Versuche gleich $n(10 + \varphi)$, und folglich wird dann die Wärmemenge

$$P = \varrho_0 17355^c - \varrho_0^2 \frac{19603}{n} + \varrho . 12180^c \; \ldots \ldots \; (28)$$

Beträgt der Wasserwerth des Calorimeters inclusive der zehn Gramm Wasser des Verbrennungsraumes 2957,4 Grm., so wird durch $P$ eine Temperaturerhöhung von $p$ Graden hervorgebracht und zwar ist

$$p = \frac{P}{2957,4} = 5,87 \, . \, \varrho_0 - \frac{6,63}{n} \, . \, \varrho_0{}^2 + 4,12 \, \varrho \quad . \; . \; . \; (29)$$

Wenn alles Chlor des verbrannten Körpers als gasförmiger Chlorwasserstoff das Calorimeter verlassen hätte, so wäre die Temperaturerhöhung um $p$ niedriger gewesen.

Nach den üblichen Bezeichnungen (vgl. Seite 27 ff.) wird die Temperaturerhöhung des Calorimeters durch $(t_2 - t_1)$ ausgedrückt; berichtigt für den Einfluss der Luft wird dieselbe $(t_2 - t_1 + \varphi)$. Wenn nun von diesem Werthe die Grösse $p$ abgezogen wird, so folgt

$$(t_2 - t_1 + \varphi - p) = \delta \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; (30)$$

als die Temperaturerhöhung, welche der Verbrennungsprocess hervorgebracht haben würde, wenn alles Chlor als gasförmiger Chlorwasserstoff den Calorimeter verlassen hätte. Die schliessliche Formel der Berechnung wird übrigens conform der schon Seite 37 angegebenen Formel für die Verbrennung des Körpers $C_a H_b Cl_c$

$$R = (t_2 - t_1 + \varphi - p) \frac{A \, . \, 44 \, . \, a}{\alpha} + \omega + \lambda - \psi \; . \; . \; . \; (31)$$

oder auch, und zwar etwas bequemer für die Benutzung derselben,

$$R = (t_2 - t_1 + \varphi + v - p) \frac{A \, . \, 44 \, . \, a}{\alpha} + \lambda - \psi \; . \; . \; . \; (32)$$

wo dann, vgl. Seite 37

$$v = \omega \, . \, \frac{\alpha}{44 . a A} = \frac{20,1 \, . \, (k_1 + k_2) \, t_c}{44 \, . \, A}$$

gesetzt wird. Wenn $A$ gleich 2957,4 Grm. ist, so wird

$$R = (t_2 - t_1 + \varphi + 0,000155 (k_1 + k_2) \, t_c - p) \frac{2957,4 \, . \, 44 \, . \, a}{\alpha} + \lambda - \psi \quad (33)$$

Für gasförmige Körper giebt daher $R$ die Verbrennungswärme derselben bei der Temperatur des Versuches. Für

dampfförmige Verbindungen ist aber *R* diejenige bei der Temperatur des verbrannten Dampfes; wie aus dieser die Verbrennungswärme für eine Temperatur des Dampfes von 18° berechnet wird, habe ich schon Seite 39 angegeben.

In allen Versuchen, bei denen die Verbrennung ohne Benutzung von Wasserstoff durchgeführt wird, ist der Wasserwerth des Calorimeters oder *A* gleich 2957,4 Gramm.

Aus der Verbrennungswärme des Körpers folgt die Bildungswärme desselben in bekannter Weise. Wenn $f.\,C_a H_b Cl_c$ die Verbrennungswärme des Körpers $C_a H_b Cl_c$ bezeichnet, vorausgesetzt, dass durch die Verbrennung *a* Molecüle Kohlensäure, *c* Molecüle gasförmiger Chlorwasserstoff und $\frac{b-c}{2}$ Molecüle flüssiges Wasser entstehen, so wird die Bildungswärme des Körpers bei constantem Druck

$$(C^a, H^b, Cl^c) = a(C, O^2) + \frac{b-c}{2}(H^2, O) + c(H, Cl) - f.C_a H_b Cl_c \quad (34)$$

und die bei constantem Volumen ist dann um $(b+c-2)\,290^c$ geringer. Wenn die Verbrennungswärme $f.C_a H_b Cl_c$ für den Körper im gasförmigen Zustand bei 18° angegeben ist, so folgt auch die Bildungswärme der Körper für denselben Zustand.

---

a) Chloride mit einem Atom Chlor.

### 3. Methylchlorid, $CH_3Cl$.

Die experimentellen Daten der Versuche über Methylchlorid sind in der nebenstehenden Tabelle gegeben. Die Versuche No. 2540—2541 wurden mit einem aus der Fabrik von Kahlbaum bezogenen Präparat angestellt, welches auf ein Molecül Methylchlorid 0,0998 Molecüle Dimethyläther enthielt; die Versuche No. 2542—2543 dagegen mit einem Präparat, das aus Methylalkohol, durch Zinkchlorid und Chlorwasserstoff dargestellt und durch concentrirte Schwefelsäure gereinigt war; letzteres enthielt für jedes Molecül Methylchlorid 0,0203 Molecüle Dimethyläther. Mit jedem Präparate wurden zwei

| No. | 2540 | 2541 | 2542 | 2543 |
|---|---|---|---|---|
| $k$ | 3,20 Lit. | 3,35 Lit. | 3,55 Lit. | 3,45 Lit. |
| $\alpha$ | 2,1553 Gr. | 2,1618 Gr. | 2,0614 Gr. | 2,1754 Gr. |
| $g$ | 13 Min. | 13,5 Min. | 14 Min. | 13,5 Min. |
| $T$ | 18,9° | 19,0° | 18,2° | 18,4° |
| $t_1$ | 17,466 | 17,528 | 16,850 | 17,238 |
| $t_2$ | 20,432 | 20,508 | 19,684 | 20,215 |
| $t_2 - t_1$ | 2,966 | 2,980 | 2,834 | 2,977 |
| $\varphi$ | 0,002 | 0,001 | 0,003 | 0,013 |
| $d$ | 2,968 | 2,981 | 2,837 | 2,990 |
| $\varrho_0$ | 0,07664 Atome | | 0,07894 Atome | |
| $\varrho$ | 0,00391 „ | | 0,00604 „ | |
| $\varrho_1$ | 0,00126 „ | | 0,00746 „ | |
| $m_1 = \Sigma\varrho$ | 0,08181 Atome Chlor | | 0,09244 Atome Chlor | |
| $m = \frac{\Sigma\alpha}{44}$ | 0,09812 Mol. $CO_2$ | | 0,09619 Mol. $CO_2$ | |
| $\frac{m}{m_1}$ | 1,1997 | | 1,0406 | |
| $\Sigma d$ | 5,940° | | 5,827° | |
| $v = 0{,}000155 . t_c \Sigma k$ | 0,020 | | 0,021 | |
| $-p$ | −0,447 | | −0,468 | |
| $\delta$ | 5,522° | | 5,380° | |
| $2957{,}4 . \frac{\delta}{m_1}$ | 199620$^c$ | | 172120$^c$ | |
| $-\frac{1}{2} l_c$ | − 110 | | − 110 | |
| $\frac{1}{2}\left(\frac{m}{m_1} - 1\right) 349360^c$ | −34880 | | −7090 | |
| $R$ | 164630$^c$ | | 164920$^c$ | |

Für $\varphi$ ist hier $0{,}003 . g . \left(\frac{t_1 + t_2}{2} - T\right)$ zu setzen.

Verbrennungsversuche durchgeführt, die Kohlensäure wurde bei jedem Versuche besonders bestimmt und ihre Menge unter $\alpha$ in die Tabelle eingetragen; die Chlormenge wurde dagegen gemeinschaftlich für je zwei Versuche gemessen. In der Tabelle wie in den später folgenden bezeichnet $\varrho_0$ die Anzahl Chloratome, welche als Chlorwasserstoff von dem Wasser im Verbrennungsraume absorbirt wird; das Wasser wurde für jeden Versuch erneuert, beträgt also im Ganzen 20 Gramm für zwei Versuche; $\varrho_1$ bezeichnet die als gasförmiger Chlorwasserstoff aus dem Calorimeter entweichende Anzahl Atome Chlor, und $\varrho$ die Anzahl Atome Chlor, welche als freies Chlor durch die Verbrennung entwickelt wurden. Nach der oben angegebenen Formel (29) berechnet man die Temperaturerhöhung, welche das Calorimeter dadurch erlitten hat, dass nicht die ganze Chlormenge des verbrannten Körpers als gasförmiger Chlorwasserstoff entwickelt worden ist, sondern dass ein Theil desselben vom Wasser des Verbrennungsraumes absorbirt wird, während ein anderer Theil als freies Chlor entweicht; diese Temperaturerhöhung ist in der Tabelle (vorige Seite) mit $p$ bezeichet.

Da das Methylchlorid im Molecül ein Atom Chlor enthält, so giebt die Summe $(\varrho_0 + \varrho + \varrho_1)$ die Anzahl der verbrannten Molecüle Methylchlorid, das $m_1$ der Tabelle. Die entsprechende Wärmemenge folgt aus der Formel

$$V = (\Sigma d + 0{,}000155\, t_c \Sigma k - p)\frac{2957{,}4}{m_1} - \frac{1}{2} l_c$$

und man findet dann für die erste Versuchsgruppe 199510$^c$, für die zweite 172010$^c$. Ein Theil dieser Wärmemenge rührt aber von der Verbrennung des beigemischten Dimethyläthers her, dessen Menge aus einer Vergleichung der gebildeten Kohlensäure und der gefundenen Chlormenge, welche in Molecülen Kohlensäure und Chlorwasserstoff ausgedrückt respective

$$m = \frac{\Sigma . \alpha}{44} \text{ und } m_1 = \Sigma . \varrho$$

sind. Da nun ein Molecül Dimethyläther zwei Atome Kohlenstoff enthält, so folgt, dass jedes Molecül $CH_3\,Cl$

$$\frac{1}{2}\left(\frac{m}{m_1} - 1\right) \text{ Molcüle } CH_3 . O . CH_3$$

beigemischt gewesen ist. Da ferner die Verbrennungswärme des Dimethyläthers nach meinen unten folgenden Versuchen 349360$^c$ beträgt, so muss von der oben gefundenen Wärmemenge ein entsprechender Theil für die Verbrennung des Dimethyläthers abgezogen werden, und man findet dann die wahre Verbrennungswärme des Methylchlorids aus der Formel

$$R = V - \left(\frac{m}{m_1} - 1\right) 174680^c$$

oder nach den Daten der Tabelle

$$R = \begin{cases} 199510^c - 0{,}1997 \,.\, 174680^c = 164630^c, \\ 172010 \;\; - 0{,}0406 \,.\, 174680 \;\; = 164920. \end{cases}$$

Die beiden Gruppen geben demnach dasselbe Resultat; die Verbrennungswärme des Methylchorids wird 164770$^c$. Uebrigens hat die Anwesenheit von Dimethyläther nur einen höchst geringen Einfluss auf die Verbrennungswärme, wenn sie aus der Menge der gebildeten Kohlensäure berechnet wird; denn die Verbrennungswärme des Dimethyläthers ist für jedes gebildete Molecül Kohlensäure nur wenig von derjenigen des Methylchlorids verschieden, wenn, wie in den Versuchen, ein Theil des Chlorwasserstoffs durch das Wasser des Verbrennungsraumes gelöst wird.

Aus der Verbrennungswärme folgt nun die Bildungswärme; der chemische Process, welcher der gefundenen Verbrennungswärme entspricht, ist

$$CH_3\,Cl + O_3 = CO_2 + H_2\,O + HCl,$$

und folglich wird zufolge Formel 34 Seite 86

$$(C, H^3, Cl) = (C, O^2) + (H^2, O) + (H, Cl) - 164770^c.$$

Nach den bekannten Werthen resp. 96960$^c$, 68360$^c$ und 22000$^c$ (vgl. Band II, Seite 397 ff.) wird die Bildungswärme

$$(C, H^3, Cl) = \begin{cases} 22550^c \text{ bei constantem Druck,} \\ 21970 \;\; \text{bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

## 4. Aethylchlorid, $C_2H_5Cl$.

Aethylchlorid ist bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig und konnte folglich als Gas verbrannt werden. Um eine russfreie Verbrennung desselben zu erzielen, war es nothwendig, das Gas mit etwa dem gleichen Volumen Luft (40 Procent Sauerstoff und 60 Procent Stickstoff) im Gasbehälter vor der Verbrennung zu mischen; das Volumen ist in der Tabelle mit $k_2$ bezeichnet.

Die Verbindung wurde, um sie möglichst frei von Diäthyläther zu erhalten, aus Aethylalkohol und Phosphorpentachlorid dargestellt, gewaschen, von Alkohol absorbirt, aus diesem mit Wasser verdrängt und durch concentrirte Schwefelsäure getrocknet. Die Analyse zeigte doch, dass ein kleiner Rest von Aether zurückgehalten war, denn das Product enthielt auf ein Molecül Chlorid 0,0080 Molecül Diäthyläther, wie aus den Daten der unten folgenden Tabelle hervorgeht. Die Berechnung wird in der unter Methylchlorid besprochenen Weise geführt.

| No. | 2544 | 2545 |
|---|---|---|
| $k_1$ | 3,00 Litr. | 3,05 Litr. |
| $k_2$ | 0,52 | 0,53 |
| $a$ | 2,3105 Grm. | 2,3551 Grm. |
| $g$ | 12 Min. | 12 Min. |
| $T$ | 19,4° | 19,3° |
| $t_1$ | 18,005 | 17,811 |
| $t_2$ | 20,979 | 20,839 |
| $t_2-t_1$ | 2,974 | 3,028 |
| $\varphi$ | 0,021 | 0,019 |
| $d$ | 2,995 | 3,047 |
| $\varrho_0$ | 0,04857 Atome Chlor | |
| $\varrho$ | 0,00217 | |
| $\varrho_1$ | 0,00145 | |

| No. | 2544 | 2545 |
|---|---|---|
| $m_1 = \Sigma . \varrho$ | 0,05219 Atome Chlor | |
| $m = \frac{\Sigma . \alpha}{88}$ | 0,05302 Mol. Kohlensäure | |
| $\frac{m}{m_1}$ | 1,0160 | |
| $\Sigma \delta$ | $6,042^0$ | |
| $0,000155 t_c . \Sigma k$ | 0,022 | |
| $-p$ | — 0,286 | |
| $\delta$ | $5,778^0$ | |
| $2957,4 . \frac{\delta}{m_1}$ | $327420^c$ | |
| $-l_c$ | — 210 | |
| $-\frac{1}{2}\left(\frac{m}{m_1} - 1\right) 659600^c$ | — 5280 | |
| $R$ | $321930^c$ | |

Für $\varphi$ haben wir hier $0,0027 . g \left(\frac{t_1 + t_2}{2} + 0,56 - T\right)$ zu setzen.

In beiden Versuchen zusammen wurden 4,6656 Grm. oder 2.0,05302 Mol. Kohlensäure gebildet, während die totale Chlormenge $\Sigma . \varrho$ nur 0,05219 Atomen entsprach; der Körper enthielt also auf jedes Atom Chlor 2.1,0160 Atome Kohlenstoff anstatt zwei Atome, folglich auf jedes Molecül Aethylchlorid 0,0080 Mol. Diäthyläther. Die Verbrennungswärme dieses Körpers ist $659600^c$ für den gasförmigen Zustand, und für 0,008 Molecüle desselben wird deshalb $5280^c$ abzuziehen sein.

Die Verbrennungswärme des gasförmigen Aethylchlorids wird, wenn die Producte wie angenommen Kohlensäure, Chlorwasserstoffgas und flüssiges Wasser sind,

$$f . C_2 H_5 Cl = 321930^c,$$

und da die Verbrennungsproducte eine Bildungswärme von

$$\left.\begin{array}{r} 2\,(C, O^2) = 193920^c \\ 2\,(H^2, O) = 136720 \\ (H, Cl) = 22000 \end{array}\right\} = 352640^c$$

besitzen, so wird die Bildungswärme des gasförmigen Aethylchlorids

$$(C^2, H^5, Cl) = \begin{cases} 30710^c \text{ bei constantem Druck,} \\ 29550 \text{ bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

---

## 5. Propylchlorid, $C_3H_7Cl$.

Das Propylchlorid siedete bei 46,7° und 753,5 Mm. Druck, und aus der Verbrennung desselben geht hervor, dass der Körper als rein anzusehen ist. Die in den beiden Verbrennungsversuchen gebildete Menge Kohlensäure ist 4,8911 Gramm und entspricht 0,03705 Molecülen Propylchlorid; die in denselben Versuchen gefundene Chlormenge der Verbrennungsproducte oder $\Sigma . \varrho$ ist 0,03698 Atome und stimmt also bis auf weniger als zwei pro Mille mit der aus der gebildeten Kohlensäure abgeleiteten Zahl.

Das Propylchlorid wurde im Universalbrenner durch Ueberleitung von 40 Procent sauerstoffhaltiger Luft ($k_2$) verflüchtigt und wie gewöhnlich in Sauerstoff verbrannt. Für $\varphi$ ist hier wie für Aethylchlorid $0{,}0027 . g . \left(\frac{t_1 + t_2}{2} + 0{,}56 - T\right)$ zu setzen.

| No. | 2546 | 2547 |
|---|---|---|
| $k_1$ | 2,70 Litr. | 2,70 Litr. |
| $k_2$ | 0,67 | 0,75 |
| $a$ | 2,4006 Grm. | 2,4905 Grm. |
| $g$ | 11 Min. | 11 Min. |
| $T$ | 19,1° | 19,1° |
| $t_1$ | 17,151 | 16,916 |
| $t_2$ | 20,201 | 20,069 |
| $t_2 - t_1$ | 3,050 | 3,153 |
| $\varphi$ | 0,004 | 0,004 |
| $d$ | 3,054 | 3,157 |

| No. | 2546 | 2547 |
|---|---|---|
| $\varrho_0$ | 0,03573 Atome Chlor | |
| $\varrho$ | 0,00093 | |
| $\varrho_1$ | 0,00032 | |
| $m_1 = \Sigma.\varrho$ | 0,03698 Atome Chlor | |
| $m = \frac{\Sigma a}{132}$ | 0,03705 Mol. Kohlensäure | |
| $\Sigma d$ | 6,211° | |
| $0{,}000155 t_c . \Sigma k$ | 0,020 | |
| $-p$ | −0,209 | |
| $\delta$ | 6,022° | |
| $2957{,}4 . \frac{\delta}{m}$ | 480630c | |
| $-\frac{3}{2} l_c$ | −320 | |
| $\psi$ | − 20 | |
| $R_1$ | 480290c | |

Die Berechnung (vgl. Seite 87 ff.) führt zu einer Temperatur des Dampfes etwa 20° unter dem Siedepunkte, also 21,7°. Auf 18° reducirt wird die Verbrennungswärme um 3,7 . 23,8c geringer; wir setzen deshalb die Verbrennungswärme des Propylchlorids bei 18°

$$f . C_3H_7Cl = \begin{cases} 480890^c \text{ für Dampf beim Siedepunkt,} \\ 480200 \text{ für Dampf bei } 18^0. \end{cases}$$

Die Bildungswärme des gasförmigen Propylchlorids bei 18° wird dann

$$(C^3, H^7, Cl) = \begin{cases} 37760^c \text{ bei constantem Druck,} \\ 36020 \text{ bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

### 6. Isobutylchlorid, $C_4H_9Cl$.

Der untersuchte Körper siedete unter einem Luftdruck von 765,4 Mm. bei 68,5°, corr. 69,1°. Die Verbrennung im Calorimeter wies die Reinheit des Körpers nach; denn in zwei Versuchen wurden 5,2665 Grm. Kohlensäure gebildet, welche Menge 4.0,02992 Mol. Isobutylchlorid entspricht, während die Summe der Chlormenge der Producte oder $\Sigma\varrho$ gleich 0,2994 Atome Chlor (vgl. die Tabelle) ist. Der Körper wurde wie gewöhnlich im Universalbrenner durch 40 Procent Sauerstoff enthaltende Luft vergast. In der Berechnung ist

$$\varphi = 0{,}003\,.\,g\,.\left(\frac{t_1+t_2}{2} + 0{,}31 - T\right)$$

zu setzen.

| No. | 2548 | 2549 |
|---|---|---|
| $k_1$ | 2,18 Litr. | 2,80 Litr. |
| $k_2$ | 1,40 | 1,59 |
| $a$ | 2,0710 Grm. | 3,1955 Grm. |
| $g$ | 11 Min. | 13 Min. |
| $T$ | 19,0° | 18,9° |
| $t_1$ | 17,449 | 16,739 |
| $t_2$ | 20,040 | 20,751 |
| $t_2-t_1$ | 2,591 | 4,012 |
| $\varphi$ | 0,001 | 0,006 |
| $d$ | 2,592 | 4,018 |
| $\varrho_0$ | 0,02898 Atome Chlor | |
| $\varrho$ | 0,00071 | |
| $\varrho_1$ | 0,00025 | |
| $m_1=\Sigma.\varrho$ | 0,02994 Atome Chlor | |
| $m=\Sigma.\frac{a}{176}$ | 0,02992 Mol. $C_4H_9Cl$ | |

| No. | 2548 | 2549 |
|---|---|---|
| $\Sigma . d$ | 6,610° | |
| $0{,}000155\, t_c \Sigma d$ | 0,024 | |
| $-p$ | −0,170 | |
| $\delta$ | 6,4640° | |
| $2957{,}4 \frac{\delta}{m}$ | 638860c | |
| $-2\, l_c$ | −420 | |
| $-\psi$ | −230 | |
| $R_1$ | 638210c | |

Der gefundene Werth entspricht einer Temperatur des Dampfes von etwa 28°. Wird die Molecularwärme desselben gleich 30c gesetzt, so folgt für die Verbrennungswärme

$$f.\, C_4H_9Cl = \begin{cases} 639420^c \text{ für Dampf beim Siedepunkt,} \\ 637910 \text{ für Dampf bei } 18^0, \end{cases}$$

und folglich wird die Bildungswärme für gasförmiges Isobutylchlorid bei 18°

$$4(C, O^2) + 4(H^2, O) + (H, Cl) - f.C_4H_9Cl = 683280^c - 637910^c$$

oder

$$(C^4, H^9, Cl) = \begin{cases} 45370^c \text{ bei constantem Druck,} \\ 43050 \text{ bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

---

## 7. Vinylchlorid, Monochloräthylen, $C_2H_3Cl$.

Vinylchlorid wurde aus reinem Aethylenchlorid und vinöser Kalilauge dargestellt, gewaschen, getrocknet, in das Quecksilbergasometer gebracht und mit Sauerstoff und atmosphärischer Luft gemischt. Die Menge der dem verbrannten Quantum Vinylchlorid beigefügten Luft ist in der Tabelle mit $k_2$ bezeichnet; sie ist im zweiten Versuche 2½ Mal so gross wie im ersten.

Die Reinheit des Körpers folgt aus den Verbrennungsproducten; aus der gebildeten Kohlensäure berechnet sind im

ersten Versuche 0,03111 Mol. Vinylchlorid verbrannt, die Verbrennungsproducte enthielten 0,03102 Atome Chlor; im zweiten Versuche wurden der Kohlensäuremenge zufolge 0,03036 Mol. des Körpers verbrannt, während die Verbrennungsproducte 0,03040 Atome Chlor enthielten (vgl. die unten folgende Tabelle).

Die Berechnung der Versuche ist die gewöhnliche, für $\varphi$ haben wir hier den Werth $0{,}003 \, . \, g\left(\frac{t_1 + t_2}{2} - T\right)$.

| No. | 2550 | 2551 |
|---|---|---|
| $k_1$ | 4,20 Litr. | 3,15 Litr. |
| $k_2$ | 0,33 | 0,78 |
| $a$ | 2,7373 Grm. | 2,6721 Grm. |
| $g$ | 18 Min. | 16 Min. |
| $T$ | 18,5° | 19,5° |
| $t_1$ | 16,916 | 17,877 |
| $t_2$ | 20,078 | 20,968 |
| $t_2 - t_1$ | 3,162 | 3,091 |
| $\varphi$ | 0,000 | −0,004 |
| $d$ | 3,162 | 3,087 |
| $\varrho_0$ | 0,02715 Atome | 0,02509 Atome |
| $\varrho$ | 0,00254 | 0,00385 |
| $\varrho_1$ | 0,00133 | 0,00146 |
| $m_1 = \Sigma \varrho$ | 0,03102 Atome | 0,03040 Atome Chlor |
| $m = \frac{a}{88}$ | 0,03111 Mol. | 0,03036 Mol. $C_3H_4Cl$ |
| $d$ | 3,162° | 3,087° |
| $0{,}000155 \, t_c \, . \, \Sigma \, . \, k$ | 0,013 | 0,012 |
| $-p$ | −0,165 | −0,159 |
| $\vartheta$ | 3,010° | 2,940° |
| $2957{,}4 \, . \frac{\vartheta}{m}$ | 286180° | 286340° |
| $\lambda$ | −100 | −100 |
| $R$ | 286080° | 286240° |

Die Verbrennungswärme des Vinylchlorids ist demnach

$$f.\,C_2\,H_3\,Cl = 286160^c \text{ für Gas bei } 18^0;$$

da nun

$$2\,(C, O^2) + (H^2, O) + (H, Cl) = 284280^c$$

so wird die Bildungswärme des Vinylchlorids

$$(C^2, H^3, Cl = \begin{cases} -1880^c & \text{bei constantem Druck,} \\ -2460 & \text{bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

---

## 8. Monochlorpropylen, $C_3\,H_5\,Cl$.

Durch Reaction von Aceton auf Phosphorpentachlorid wurden gleichzeitig Monochlorpropylen und Chloracetol gebildet, welche Producte sehr leicht durch Fractionirung sich trennen lassen, da ihre Siedepunkte weit auseinander liegen. Das benutzte Monochlorpropylen siedete unter dem Druck von 754,5 Mm. bei 22,6$^0$; es war der Verbrennungsanalyse zufolge fast ganz von Chloracetol frei; denn in den zwei Versuchen wurden 4,380 Gramm Kohlensäure gebildet, was 0,03318 Molecülen Chlorpropylen entspricht, während die Chlormenge 0,03331 Atome ausmachte. Das Product enthielt folglich etwa vier pro Mille mehr Chlor als nach der Theorie, was bei der sehr naheliegenden Verbrennungswärme der beiden Körper keinen Einfluss auf das Resultat ausübt (vgl. Chloracetol). Der zu untersuchende Körper wurde durch 50 Procent Sauerstoff haltende Luft vergast und im Quecksilbergasometer mit dem dreifachen Volumen dieser Luft gemischt; alsdann verbrennt der Körper mit reiner, schwach leuchtender Flamme im Sauerstoff des Calorimeters.

Die Berechnung der Versuche geschieht nach der allgemeinen Formel 33 Seite 85, wo dann

$$\varphi = 0{,}003\,.\,g\left(\frac{t_1 + t_2}{2} + 0{,}31 - T\right)$$

gesetzt wird.

| No. | 2552 | 2553 |
|---|---|---|
| $k_1$ | 2,60 Litr. | 2,70 Litr. |
| $k_2$ | 1,00 | 1,03 |
| $a$ | 1,9917 Grm. | 2,3881 Grm. |
| $g$ | 14 Min. | 11 Min. |
| $\varrho_0$ | 0,01369 Atome | 0,01601 Atome |
| $\varrho$ | 0,00096 | 0,00116 |
| $\varrho_1$ | 0,00048 | 0,00101 |
| $m_1 = \Sigma \varrho$ | 0,01513 Atome | 0,01818 Atome |
| $m = \frac{a}{132}$ | 0,01509 Mol. | 0,01809 Mol. |
| $T$ | 18,6° | 19,1° |
| $t_1$ | 17,181 | 17,516 |
| $t_2$ | 19,500 | 20,304 |
| $t_2 - t_1$ | 2,319 | 2,788 |
| $\varphi$ | 0,002 | 0,003 |
| $0{,}000155\, t_c \Sigma k$ | 0,010 | 0,011 |
| $-p$ | −0,083 | −0,097 |
| $\delta$ | 2,248 | 2,705 |
| $2957{,}4 . \frac{\delta}{m}$ | 440620$^c$ | 442180$^c$ |
| $-l_c$ | −210 | −210 |
| $R$ | 440410$^c$ | 441970$^c$ |

Die Verbrennungswärme des Monochlorpropylens ist folglich

$$f . C_3 H_5 Cl = 441190^c \text{ für Dampf bei etwa } 18^0,$$

und aus derselben folgt dann die Bildungswärme des gasförmigen Körpers bei 18°

$$(C^3, H^5, Cl) = \begin{cases} 8410^c \text{ bei constantem Druck,} \\ 7250 \text{ bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

## 9. Allylchlorid, $C_3 H_5 Cl$.

Wie gewöhnlich wurden auch mit Allylchlorid zwei Verbrennungsversuche durchgeführt; in denselben wurden zusammen 6,975 Gramm Kohlensäure, entsprechend 0,05284 Molecül Allylchlorid, gebildet. Die in den Verbrennungsproducten als Chlorwasserstoff u. s. w. nachgewiesene Menge Chlor beträgt 0,05269 Atome, entspricht also bis auf drei pro Mille der Kohlensäuremenge. Höchst wahrscheinlich enthält das sorgfältig gereinigte Allylchlorid eine Spur Allyläther ebenso wie die anderen Chlorverbindungen, was aber, bei der für gleiche Kohlenstoffmenge berechneten fast gleich grossen Verbrennungswärme der beiden Körper, ohne Einfluss auf das Resultat ist. Das Allylchlorid siedete bei 45,6° (corr.) unter dem Druck von 760,5 Mm.; dasselbe wurde durch einen 50 Procent Sauerstoff enthaltenden Luftstrom im Universalbrenner vergast. Um eine zweckmässige Verbrennung zu erreichen, musste das Volumen der Luft auf das 2,7fache desjenigen des Dampfes gebracht werden; alsdann brannte der Körper mit einer fast lichtlosen Flamme, die nur an der Brennöffnung einen kleinen leuchtenden Kern hatte.

Die gebildete Kohlensäuremenge ist für jeden Versuch besonders gewogen, dagegen wurde die Chlormenge gemeinschaftlich für beide Versuche gemessen; selbstverständlich wurde der Verbrennungsraum für jeden Versuch mit zehn Gramm Wasser beschickt. Wie gewöhnlich stimmen die beiden Versuche sehr gut mit einander überein, was aus dem Quotient $d/a$ hervorgeht; derselbe beträgt für die beiden Versuche 1,1678 und 1,1673.

Die Berechnung folgt aus der Formel 33, in welcher $a$ gleich 3 und

$$\varphi = 0{,}003 \, . \, g \left( \frac{t_1 + t_2}{2} + 0{,}31 - T \right)$$

zu setzen ist.

| No. | 2554 | 2555 |
|---|---|---|
| $k_1$ | 3,60 Litr. | 3,45 Litr |
| $k_2$ | 1,65 | 1,50 |
| $\alpha$ | 3,6058 Grm. | 3,3692 Grm. |
| $g$ | 16 Min. | 14 Min. |
| $T$ | 19,1° | 19,3° |
| $t_1$ | 16,751 | 17,063 |
| $t_2$ | 20,959 | 20,994 |
| $t_2 - t_1$ | 4,208 | 3,931 |
| $\varphi$ | 0,003 | 0,002 |
| $d$ | 4,211 | 3,933 |
| $\varrho_0$ | 0,04362 Atome | |
| $\varrho$ | 0,00373 | |
| $\varrho_1$ | 0,00534 | |
| $m_1 = \Sigma\varrho$ | 0,05269 Atome | |
| $m = \Sigma . \frac{\alpha}{132}$ | 0,05284 | |
| $\Sigma d$ | 8,144 | |
| $0,000155\, t_c \Sigma k$ | 0,031 | |
| $-p$ | −0,265 | |
| $\delta$ | 7,910 | |
| $2957,4 . \frac{\delta}{m}$ | 442710$^c$ | |
| $\lambda$ | −210 | |
| $R$ | 442500$^0$ | |

Die Temperatur des verbrannten Dampfes ist wegen der starken Verdünnung etwa 18°, und deshalb fällt das Glied $\psi$ der Formel 33 weg.

Die Verbrennungswärme des dampfförmigen Allylchlorids wird also

$$f . C_3 H_5 Cl = 442500^c \text{ für Dampf bei } 18^0;$$

da nun

$$3\,(C, O^2) + 2\,(H^2, O) + (H, Cl) = 449600^c,$$

so wird die Bildungswärme für Allylchlorid als gasförmiger Körper bei 18°

$$(C^3, H^5, Cl) = \begin{cases} 7100^c \text{ bei constantem Druck,} \\ 5940 \text{ bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

---

## 10. Phenylchlorid, Monochlorbenzol, $C_6H_5Cl$.

Das untersuchte Phenylchlorid siedete constant bei 131,0° und 763 Mm. Druck (corr. 132,8°). Aus den unten folgenden Daten geht hervor, dass der Körper genau der Formel $C_6H_5Cl$ entspricht; denn in den beiden Versuchen enthielten die Verbrennungsproducte sechs Mal 0,02173 Molecüle Kohlensäure und 0,02168 Atome Chlor. Zur Vergasung desselben wurde 50 Procent Sauerstoff haltende Luft benutzt, und aus den Versuchsdaten ($k_2$) ergiebt sich, dass der Dampf des Phenylchlorids mit dem 7,3 fachen Volumen Luft im Universalbrenner vor der Verbrennung gemischt war; die grosse Verdünnung des Dampfes war nothwendig, um eine zweckmässige Verbrennung mit schwach leuchtender Flamme zu erreichen. Nach der Seite 35 besprochenen Methode berechnet, folgt die Temperatur $s$ des Dampfes zu resp. 74° und 72°, und für $\psi$ der Formel 33 ist folglich (vgl. Formel 13)

$$\psi = (s - t_c) \,.\, 7{,}33 \,.\, 6{,}86^c$$

zu setzen. Ferner ist

$$\varphi = 0{,}003 \,.\, g \left( \frac{t_1 + t_2}{2} + 0{,}31 - T \right)$$

und der Wasserwerth des Calorimeters 2957,4 Gramm.

| No. | 2556 | 2557 |
|---|---|---|
| $k_1$ | 2,05 Litr. | 2,60 Litr. |
| $k_2$ | 1,70 | 2,18 |
| $a$ | 2,5858 Grm. | 3,1491 Grm. |
| $g$ | 11 Min. | 13 Min. |

| No. | 2556 | 2557 |
|---|---|---|
| $T$ | 18,6° | 18,45° |
| $t_1$ | 17,392 | 16,745 |
| $t_2$ | 19,926 | 19,843 |
| $t_2 - t_1$ | 2,534 | 3,098 |
| $\varphi$ | 0,012 | 0,006 |
| $v$ | 0,011 | 0,014 |
| $-p$ | −0,055 | −0,062 |
| $\delta$ | 2,502 | 3,056 |
| $\varrho_0$ | 0,00902 Atome | 0,01010 Atome |
| $\varrho$ | 0,00063 | 0,00081 |
| $\varrho_1$ | 0,00013 | 0,00099 |
| $m_1 = \Sigma\varrho$ | 0,00978 Atome | 0,01190 Atome |
| $m = \frac{\alpha}{264}$ | 0,00980 Mol. | 0,01193 Mol. |
| $2957{,}4 \frac{\delta}{m}$ | 755450$^c$ | 757680$^c$ |
| $\lambda$ | − 420 | − 410 |
| $\psi$ | −2760 | −2680 |
| $R_1$ | 752270$^c$ | 754590$^c$ |

Der Mittelwerth 753430$^c$ ist die Verbrennungswärme für Dampf von 73°; wird nun die Molecularwärme desselben zu 31,5$^c$ angenommen, so folgt

$$f.C_6H_5Cl = \begin{cases} 751700^c \text{ für Dampf bei } 18^0, \\ 755310 \text{ für Dampf beim Siedepunkt,} \end{cases}$$

und da diese Verbrennungswärme für die Bildung von

$$6\,CO_2 + 2\,H_2O + H\,Cl$$

gültig ist, und der Bildung dieser Körper eine Wärmemenge von 740480$^c$ entspricht, so wird die Bildungswärme des Phenylchlorids als Dampf bei 18°

$$(C^6, H^5, Cl) = \begin{cases} -11220^c \text{ bei constantem Druck,} \\ -12380 \text{ bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

b) Chloride mit zwei Atomen Chlor.

## 11. Aethylenchlorid, $C_2H_4Cl_2$.

Durch concentrirte Schwefelsäure gereinigtes Aethylenchlorid hat einen Siedepunkt von 83,5° (corr.) bei 764,7 Mm. Druck. Die Verbrennung im Calorimeter gab auf 0,15221 Molecül Kohlensäure 0,15195 Molecül Chlorwasserstoff, und der Körper muss folglich als rein angesehen werden; er wurde im Universalbrenner mit 50 Procent Sauerstoff enthaltender Luft vergast. Der Wasserwerth des Calorimeters war 2957,4 Grm., und in der Berechnungsformel 33 setzt man $a$ gleich 2 und

$$\varphi = 0{,}003 \cdot g\left(\frac{t_1 + t_2}{2} + 0{,}31 - T\right).$$

| No. | 2558 | 2559 |
|---|---|---|
| $k_1$ | 3,58 Litr. | 3,10 Litr. |
| $k_2$ | 1,42 | 1,55 |
| $\alpha$ | 3,2810 Grm. | 3,4166 Grm. |
| $g$ | 17 Min. | 16 Min. |
| $\varrho_0$ | 0,05701 Atome | 0,06013 Atome |
| $\varrho$ | 0,00658 | 0,00530 |
| $\varrho_1$ | 0,01097 | 0,01195 |
| $m_1 = \Sigma\varrho$ | 0,07456 Atome | 0,07738 Atome |
| $m = \frac{\alpha}{88}$ | $\frac{1}{2}$ . 0,07457 Mol. | $\frac{1}{2}$ . 0,07765 Mol. |
| $T$ | 18,9° | 19,0° |
| $t_1$ | 16,781 | 16,917 |
| $t_2$ | 20,554 | 20,829 |
| $t_2 - t_1$ | 3,773 | 3,912 |
| $\varphi$ | 0,003 | 0,009 |
| $v$ | 0,015 | 0,014 |
| $-p$ | −0,340 | −0,350 |
| $\delta$ | 3,451 | 3,585 |

| No. | 2558 | 2559 |
|---|---|---|
| $2957{,}4 \frac{\delta}{m}$ | 273730c | 273080c |
| $\lambda$ | −100 | −100 |
| $\psi$ | −410 | −410 |
| $R_1$ | 273220c | 272570c |

Die Berechnung giebt 60° für die Temperatur des Dampfes; die Molecülwärme desselben beträgt nach Regnault 22,6c, und folgt aus der gefundenen für 60° geltenden Verbrennungswärme 272900c wie gewöhnlich

$$f.C_2H_4Cl_2 = \begin{cases} 273470^c \text{ für Dampf beim Siedepunkt,} \\ 272000 \text{ für Dampf bei } 18^0. \end{cases}$$

Die Verbrennungsproducte sind 2 Mol. Kohlensäure, 1 Mol. Wasser und 2 Mol. Chlorwasserstoff, und ihrer Bildung entspricht eine Wärmemenge von 306280c, folglich wird die Bildungswärme des Aethylenchlorids als Dampf bei 18°

$$(C^2, H^4, Cl^2) = \begin{cases} 34280^c \text{ bei constantem Druck,} \\ 33120 \text{ bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

---

## 12. Aethylidenchlorid, $C_2H_4Cl_2$.

Das benutzte Chlorid war aus Paraldehyd dargestellt; der Siedepunkt des in den Versuchen No. 2560—2561 benutzten Chlorids war 57,0—57,1 bei 753,4 Mm.; dagegen siedete das Chlorid der Versuche No. 2562—2563 bei 57,4—57,5 und 760,5 Mm.; ersteres war wiederholt mit concentrirter Schwefelsäure gereinigt worden. Die Versuche geben nur einen geringen Unterschied in der Verbrennungswärme der beiden Producte, aber gleiche Zusammensetzung; denn bis auf eins pro Mille stimmen für beide Körper die aus der gebildeten Kohlensäure und aus dem Chlorwasserstoff berechneten Gewichte des verbrannten Körpers. Der Wasserwerth des Calorimeters sowie auch $\varphi$ haben denselben Werth wie in den Versuchen mit Aethylenchlorid; die Berechnung folgt aus der Formel 33.

| No. | 2560 | 2561 | 2562 | 2563 |
|---|---|---|---|---|
| $k_1$ | 3,40 Litr. | 3,85 Litr. | 4,15 Litr. | 4,20 Litr. |
| $k_2$ | 1,94 | 2,35 | 1,13 | 1,66 |
| $a$ | 3,6138 Grm. | 4,3513 Grm. | 3,5973 Grm. | 3,7412 Grm. |
| $g$ | 14 Min. | 16 Min. | 17 Min. | 16 Min. |
| $\varrho_0$ | 0,05476 At. | 0,06662 At. | 0,05595 At. | 0,05706 At. |
| $\varrho$ | 0,00775 | 0,00938 | 0,00798 | 0,00855 |
| $\varrho_1$ | 0,01952 | 0,02280 | 0,01775 | 0,01930 |
| $m_1 = \Sigma\varrho$ | 0,08203 At. | 0,09880 At. | 0,08168 At. | 0,08491 At. |
| $m = \frac{a}{88}$ | ½.0,08213 Mol. | ½.0,09889 Mol. | ½.0,08176 Mol. | 0,08503 Mol. |
| $T$ | 18,9° | 19,2° | 19,3° | 19,5° |
| $t_1$ | 16,411 | 16,428 | 16,906 | 17,038 |
| $t_2$ | 20,519 | 21,390 | 20,991 | 21,282 |
| $t_2 - t_1$ | 4,108° | 4,962° | 4,085° | 4,244° |
| $\varphi$ | −0,005 | — | −0,002 | −0,001 |
| $v$ | 0,015 | 0,018 | 0,016 | 0,018 |
| $-p$ | −0,333 | −0,400 | −0,340 | −0,349 |
| $\delta$ | 3,785 | 4,580 | 3,759 | 3,912 |
| $2957{,}4\frac{\delta}{m}$ | 272580$^c$ | 273830$^c$ | 271940$^c$ | 272130$^c$ |
| $\lambda$ | −100 | −100 | −100 | −100 |
| $-\psi$ | −140 | −140 | −150 | −150 |
| $R_1$ | 272340$^c$ | 273590$^c$ | 271690$^c$ | 271880$^c$ |

Die Temperatur des Dampfes ist durchschnittlich 32°, und die mittlere Verbrennungswärme 272380$^c$; wird die Molecularwärme des Dampfes gleich derjenigen des Aethylenchlorids gesetzt, so folgt

$$f.C_2H_4Cl_2 = \begin{cases} 272930^c \text{ für Dampf beim Siedepunkt,} \\ 272050 \text{ für Dampf bei } 18^0. \end{cases}$$

Da ferner die Bildungswärme der Producte ebenso wie für Aethylenchlorid 306280$^c$ ausmacht, so wird die Bildungswärme des Aethylidenchlorids im gasförmigen Zustande bei 18°

$$(C^2, H^4, Cl^2) = \begin{cases} 34230^c \text{ bei constantem Druck,} \\ 33070 \text{ bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

## 13. Chloracetol, $CCl_2(CH_3)_2$.

Chloracetol wurde aus Dimethylketon durch Zersetzung mit Phosphorpentachlorid gebildet und von dem gleichzeitig gebildeten Monochlorpropylen durch Fractionirung getrennt (vgl. Seite 97). Das gewonnene Chloracetol siedete bei 69,8 bis 70,0° (corr.) unter dem Druck von 760 Mm.; die Producte der Verbrennung im Calorimeter zeigen, dass trotz der Fractionirung doch noch eine geringe Menge Monochlorpropylen beigemengt war. In den beiden Versuchen bildete sich nämlich durch die Verbrennung 5,600 Grm. Kohlensäure, welche Menge 0,04242 Mol. Chloracetol entspricht; die Chlormenge der Producte war 0,08333 Atome, sodass auf je 3 Atome Kohlensäure (d. h. ein Mol. Chloracetol) nur 1,9644 anstatt zwei Atome Chlor zugegen sind. Bei der Berechnung ist auf diesen Unterschied Rücksicht zu nehmen; wir werden aber sehen, dass der Einfluss sich auf ein pro Mille der Verbrennungswärme reducirt. Die Berechnung folgt aus der Formel 33 und für $\varphi$ gilt der bei Aethylenchlorid angegebene Werth.

| No. | 2564 | 2565 |
|---|---|---|
| $k_1$ | 4,40 Litr. | 3,70 Litr. |
| $k_2$ | 0,80 | 1,77 |
| $a$ | 2,9113 Grm. | 2,6888 Grm. |
| $g$ | 19 Min. | 16 Min. |
| $\varrho_0$ | 0,03509 Atome | 0,03016 Atome |
| $\varrho$ | 0,00297 | 0,00309 |
| $\varrho_1$ | 0,00526 | 0,00676 |
| $m_1 = \Sigma\varrho$ | 0,04332 Atome | 0,04001 Atome |
| $m = \frac{a}{132}$ | 0,02206 Mol. | 0,02036 Mol. |
| $T$ | 19,4° | 19,5° |
| $t_1$ | 17,400 | 17,618 |
| $t_2$ | 20,805 | 20,758 |

| No. | 2564 | 2565 |
|---|---|---|
| $t_2 - t_1$ | 3,405° | 3,140° |
| $\varphi$ | — | — |
| $v$ | 0,016 | 0,017 |
| $-p$ | − 0,210 | −0,184 |
| $\delta$ | 3,211 | 2,973 |
| $2957,4 . \frac{\delta}{m}$ | 430570^c | 431630^c |
| $\lambda$ | −210 | −210 |
| $\psi$ | −270 | −360 |
| $R_1$ | 430090^c | 431060^c |

Die mittlere Temperatur des Dampfes wird 40°, und für dieselbe gilt der Mittelwerth 430570^c. Für die Molecularwärme des Chloracetols wurde 28,8^c gefunden, und so erhält man für die Verbrennungswärme bei 18° 429940^c. Diese entspricht nun der Verbrennung von $x$ Mol. $C_3 H_6 Cl_2$ und $(1 - x)$ Mol. $C_3 H_5 Cl$. Da die Chlormenge des verbrannten Körpers, den obenstehenden Daten zufolge, für je drei Atome Kohlenstoff 1,9644 Atome Chlor ausmacht, so wird

$$2x + (1 - x) = 1,9644 = 1 + x$$

und folglich

$$x = 0,9644$$
$$1 - x = 0,0356$$

Nun fanden wir oben für die Verbrennungswärme des Monochlorpropylens 441190^c, und diejenige des reinen Chloracetols folgt dann aus der Formel

$$0,9644 f. C_3 H_6 Cl_2 + 0,0356 . 441190^c = 429940^c.$$

Man erhält hieraus für $f. C_3 H_6 Cl_2$, d. h. für die Verbrennungswärme des Chloracetols 429520^c; die Beimischung von Monochlorpropylen hat folglich die Verbrennungswärme des Chloracetols nur um 420^c geändert; es wird also

$$f. C_3 H_6 Cl_2 = \begin{cases} 431010^c & \text{für Dampf beim Siedepunkt,} \\ 429520 & \text{für Dampf bei } 18^0. \end{cases}$$

Die Bildungswärme der Verbrennungsproducte, drei Mol. Kohlensäure, zwei Mol. Wasser und zwei Mol. Chlorwasserstoffgas, ist 471600c, und folglich wird die Bildungswärme des dampfförmigen Chloracetols bei 18°

$$(C^3, H^6, Cl^2) = \begin{cases} 42080^c \text{ bei constantem Druck,} \\ 40340 \text{ bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

---

c) Chloride mit drei Atomen Chlor.

## 14. Chloroform, $CH\,Cl_3$.

Aus Chloralhydrat dargestelltes Chloroform wurde durch Wasserstoff im Universalbrenner vergast und in Sauerstoff gebrannt. Der Wasserwerth des Calorimeters war 1953,5 Grm.; die durch die Verbrennung des Wasserstoffs erzeugte Wärmemenge erhöht, nach Formel 19, Seite 42, die Temperatur des Calorimeters um $h$ Grade, wo dann

$$h = \frac{H_0}{1953{,}5} \cdot \frac{273}{766} \cdot \frac{B - b}{273 + t}$$

gesetzt wird; in diesen, so wie auch in den folgenden Versuchen mit Monochloräthylenchlorid ist $H_0$ gleich 5365c zu setzen; diese Wärmemenge ist folglich diejenige, welche das benutzte Volumen trocknen Wasserstoffs bei 0° und 760 Mm. Druck durch Verbrennung erzeugen würde. Für $\varphi$ und $\omega'$ haben wir die Werthe

$$\varphi = 0{,}003 \,.\, g\left(\frac{t_1 + t_2}{2} + 0{,}31 - T\right)$$

$$\omega' = \frac{20{,}1 \,.\, a\,(k - 2{,}64)\, t_c}{\alpha},$$

und die Berechnung folgt dann aus der Formel (vgl. Formel 27, Seite 46)

$$R_1 = (t_2 - t_1 + \varphi + v' - h - p)\, 1953{,}0 \,.\, \frac{44}{\alpha} + \lambda - \psi';$$

$p$ bezeichnet, wie vorher (Seite 85) besprochen, die Reduction der Wärmeentwicklung auf den Werth, welcher der Bildung von gasförmiger Chlorwasserstoffsäure entspricht, und wird

für einen Wasserwerth des Calorimeters von 1953,5 Gramm durch die folgende Formel ausgedrückt

$$p = 8{,}88\ \varrho_0 - 10{,}0\ \varrho_0^2 + 6{,}23\ \varrho.$$

| No. | 2566 | 2567 | 2568 |
|---|---|---|---|
| $B$ | 771,6 Mm. | 771,6 Mm. | 771,6 Mm. |
| $t$ | 18,95° | 18,95° | 18,95° |
| $\alpha$ | 0,7852 Grm. | 0,6991 Grm. | 0,8678 Grm. |
| $\varrho_0$ | 0,04553 Atome | 0,04314 Atome | 0,05104 Atome |
| $\varrho$ | 0,00234 | 0,00207 | 0,00297 |
| $\varrho_1$ | 0,00528 | 0,00302 | 0,00517 |
| $\Sigma\varrho$ | 0,05315 Atome | 0,04823 Atome | 0,05918 Atome |
| $\frac{\alpha}{44}$ | 0,01784 Mol. | 0,01589 Mol. | 0,01972 Mol. |
| $k$ | 2,30 Litr. | 2,05 Litr. | 2,30 Litr. |
| $g$ | 7,7 Min. | 8,0 Min. | 8,2 Min. |
| $T$ | 19,8° | 19,7° | 19,5° |
| $t_1$ | 18,205 | 18,036 | 17,667 |
| $t_2$ | 21,793 | 21,522 | 21,360 |
| $t_2 - t_1$ | 3,588° | 3,486° | 3,693° |
| $\varphi$ | 0,013 | 0,010 | 0,009 |
| $\vartheta'$ | −0,002 | −0,003 | −0,002 |
| $-p$ | −0,398 | −0,377 | −0,445 |
| $-h$ | −2,552 | −2,552 | −2,552 |
| $\delta$ | 0,649° | 0,564° | 0,703° |
| $1953{,}5 . \frac{\delta . 44}{\alpha}$ | 71040° | 69340° | 70750° |
| $\lambda$ | +110 | +110 | +110 |
| $R_1$ | 71150° | 69450° | 70860° |

Da die Summe der Kohlensäuremenge 2,3521 Grm. oder 0,05346 Mol., und die der Chlormenge 0,16056 oder 3 . 0,05352 Atome beträgt, so ist der Körper als rein anzusehen. Ferner ist das Volumen des Wasserstoffs sehr nahe das Vierfache

desjenigen des verbrannten Dampfes; die Spannung des letzteren ist dann nach Regnault etwa 150 Mm., welche einer Temperatur von 19° entspricht; wir können folglich $\psi'$ gleich Null setzen. Der Mittelwerth 70490ᶜ gilt, der Formel 34 Seite 86 zufolge, für die Reaction

$$70490^c = (C, O^2) - (H^2, O) + 3(H, Cl) - (C, H, Cl^3),$$

und folglich wird die Bildungswärme des Chloroformdampfes bei etwa 18°

$$(C, H, Cl^3) = \begin{cases} 24110^c \text{ bei constantem Druck,} \\ 23530 \text{ bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

---

## 15. Monochloräthylenchlorid, $C_2H_3Cl_3$.

Die Versuche mit Monochloräthylenchlorid sind ganz wie die eben besprochenen mit Chloroform ausgeführt, nur erfordert die Verbindung wegen des hohen Siedepunkts (114,4° corr.) eine etwas stärkere Erwärmung im Universalbrenner. Aus den Daten der Versuche findet man, dass der Dampf in den drei Versuchen mit dem resp. 7,3, 4,0 und 4,4fachen Volumen Wasserstoff gemischt worden ist, woraus dann die Temperatur desselben (vgl. Seite 35) resp. 60, 71,5 und 70° gefunden wird. Dass der Körper die richtige Zusammensetzung gehabt hat, geht aus einer Vergleichung der Kohlensäure mit der Chlormenge hervor, denn erstere entspricht 0,04488 Mol. $C_2H_3Cl_3$ und die gefundene Chlormenge 3 . 0,04474 Atome. Der Wasserwerth des Calorimeters, $A$, sowie auch $H_0$, $\varphi$ und $\omega'$ haben denselben Werth wie in den Versuchen mit Chloroform; $\lambda$ wird gleich Null, weil im Molecül gleich viele Atome Chlor und Wasserstoff zugegen sind.

| No. | 2569 | 2570 | 2571 |
|---|---|---|---|
| $B$ | 758,8 Mm. | 758,8 Mm. | 758,8 Mm. |
| $t$ | 18,1° | 18,1° | 18,1° |
| $a$ | 0,8804 Grm. | 1,6117 Grm. | 1,4582 Grm. |

| No. | 2569 | 2570 | 2571 |
|---|---|---|---|
| $\varrho_0$ | 0,02981 Atome | 0,05142 Atome | 0,04681 Atome |
| $\varrho$ | 0,00050 | 0,00171 | 0,00134 |
| $\varrho_1$ | 0,00000 | 0,00075 | 0,00187 |
| $\frac{1}{3}\Sigma\varrho$ | 0,01010 Atome | 0,01796 Atome | 0,01667 Atome |
| $\frac{a}{88}$ | 0,01000 Mol. | 0,01831 | 0,01657 |
| $k$ | 2,5 Litr. | 2,30 Litr. | 2,37 Litr. |
| $g$ | 7,5 Min. | 8,5 Min. | 8,3 Min. |
| $T$ | 18,4° | 18,2° | 18,2° |
| $t_1$ | 15,705 | 15,762 | 15,611 |
| $t_2$ | 19,659 | 20,845 | 20,491 |
| $t_2 - t_1$ | 3,954 | 5,083 | 4,880 |
| $\varphi$ | −0,008 | +0,012 | +0,005 |
| $v'$ | −0,001 | −0,002 | −0,002 |
| $-p$ | −0,259 | −0,441 | −0,402 |
| $-h$ | −2,519 | −2,519 | −2,519 |
| $\delta$ | 1,167° | 2,133° | 1,962° |
| $1953{,}5 . \frac{\delta . 88}{a}$ | 227870ᶜ | 227510ᶜ | 231290ᶜ |
| $-\psi'$ | −2110 | −1460 | −1560 |
| $R_1$ | 225760ᶜ | 226050ᶜ | 229730ᶜ |

Die mittlere Temperatur des Dampfes ist 68°, und für diese gilt folglich der Mittelwerth 227180ᶜ; setzen wir nun die Molecularwärme desselben zu 25,0ᶜ, so folgt für die Verbrennungswärme des Dampfes bei 18° der Werth 225930ᶜ, und aus der Formel

$$225930^c = 2(C, O^2) + 3(H, Cl) - (C^2, H^3, Cl^3),$$

findet man dann für die Bildungswärme des Monochloräthylenchlorids als Dampf bei 18°

$$(C^2, H^3, Cl^3) = \begin{cases} 33990^c \text{ bei constantem Druck,} \\ 32830 \text{ bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

### d) Chloride mit vier Atomen Chlor.

## 16. Perchlormethan, $CCl_4$.

Die Versuche zur Bestimmung der Bildungswärme des Perchlormethans oder Kohlenstofftetrachlorids habe ich schon im Band II, Seite 339—356 mitgetheilt und genau beschrieben; sie sind wie die mit den beiden letztbesprochenen Körpern ausgeführt; aus denselben geht hervor, dass die Bildungswärme des Perchlormethans als Dampf bei 18⁰ folgenden Werth hat

$$(C, Cl^4) = \begin{cases} 21030^c \text{ bei constantem Druck,} \\ 20450 \text{ bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

---

## 17. Perchloräthylen, $C_2Cl_4$.

Die Bildungswärme des Perchloräthylens ist wie die des Perchlormethans durch Verbrennung des Körpers mit Wasserstoff und Sauerstoff bestimmt worden. Die entsprechenden Versuche habe ich im Band II, Seite 356 ff. mit allen Einzelnheiten mitgetheilt, und aus denselben geht hervor, dass die Bildungswärme des Perchloräthylens im dampfförmigen Zustande bei 18⁰ den folgenden Werth hat:

$$(C^2, Cl^4) = \begin{cases} -1150^c \text{ bei constantem Druck,} \\ -1730 \text{ bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

---

### e) Bromide mit einem Atom Brom.

## 18. Untersuchungsmethode und Formeln für die Versuche mit Bromiden.

Die untersuchten Bromide, nämlich die des Methyls, Aethyls, Propyls und Allyls, habe ich alle direkt in Sauerstoff verbrannt. Methylchlorid ist bei der Temperatur des Arbeitszimmers

gasförmig und wurde dasselbe in den Quecksilbergasometer gebracht und wie die übrigen gasförmigen Körper verbrannt; die drei anderen Bromide wurden im Universalbrenner unter zweckmässiger Erwärmung durch einen Luftstrom vergast. Da die Bromide, besonders die des Propyls und Allyls, sehr geneigt sind Graphit in der Brennöffnung abzusetzen, so wurde ein Gemisch von Stickstoff und Sauerstoff zu gleichen Volumen zur Vergasung benutzt, und wurde die Erwärmung der Körper so eingerichtet, dass eine möglichst grosse Luftmenge zur Vergasung angewandt werden konnte. Wie in allen Verbrennungsversuchen wurde auch hier die Verbrennung vor Beginn des calorimetrischen Versuches geregelt und die Flamme einige Minuten hindurch unterhalten, damit man sich von der zweckmässigen Verbrennung überzeugen konnte.

Die Verbrennung giebt den grössten Theil des Broms als freies Brom, welches theils vom Wasser des Verbrennungsraumes absorbirt, theils gasförmig mit dem Luftstrome aus dem Calorimeter fortgeführt wird. Nur ein geringer Theil des Broms, je nach dem benutzten Bromid von 10 bis 25 Procent, bildet Bromwasserstoff; derselbe wird so vollständig vom Wasser des Verbrennungsraumes und der Flüssigkeit der 1,8 Meter langen Platinspirale zurückgehalten, dass fast keine Spur von Bromwasserstoff in den aus dem Calorimeter austretenden Gasen enthalten ist. Der Verbrennungsraum enthielt wie gewöhnlich 10 Grm. Wasser.

Nach Beendigung eines jeden Versuches wurde der Inhalt des Verbrennungsraumes und der Spiralröhre ausgespült; das gelöste Brom wurde nach Zusatz von Jodkalium mit unterschwefligsaurem Natron titrirt, und dann nach Zusatz von Lackmuslösung durch Titrirung mit Natronlösung die Menge des gebildeten Bromwasserstoffs bestimmt; die beiden Grössen werden, in Atomen Brom ausgedrückt, in den Tabellen mit $\varrho_2$ und $\varrho_0$ bezeichnet. Die aus dem Calorimeter fortgehenden Gase wurden, wie schon bei der Untersuchung der Chloride beschrieben, durch Jodkalium vom Brom befreit; die Menge desselben, durch unterschwefligsaures Natron gemessen und in Atomen ausgedrückt, ist in den Tabellen mit $\varrho$ bezeichnet. Somit bedeutet

$\varrho_2$ das im Calorimeter als Bromwasser,
$\varrho_0$ das im Calorimeter als Bromwasserstoffwasser,
$\varrho$ das ausserhalb des Calorimeters als Bromdampf,
$\varrho_1$ das ausserhalb des Calorimeters als Bromwasserstoffgas

auftretende Quantum Brom, in Atomen ausgedrückt.

Da der grösste Theil des Broms als gasförmiges Brom mit den Verbrennungsproducten aus dem Calorimeter fortgeht, so berechnet man am natürlichsten die Verbrennungswärme für die Reaction, in welcher die totale Wasserstoffmenge als Wasser, das Brom dagegen als gasförmiger Körper auftritt; d. h. bei welcher der Körper $C_a H_b Br_c$ in der Verbrennung

$a$ Mol. Kohlensäure,
$\frac{b}{2}$ Mol. flüssiges Wasser,
$\frac{c}{2}$ Mol. Bromdampf

von der Temperatur der Luft erzeugt. Nun ist nach meinen Messungen (vgl. Band II, Seite 398—401 und Band III, Seite 72 ff.)

$$\begin{aligned}(Br, H) &= 8440^c\\ (Br_{gas}, H) &= 12260\\ (BrH, Aq) &= 19940\\ (Br, Aq) &= 540\\ (Br_{gas}, H, Aq) &= 32200\\ (Br_{gas}, Aq) &= 4360.\end{aligned}$$

Jedes Atom Wasserstoff, welches mit Brom Bromwasserstoff bildet und sich als solches im Wasser des Calorimeters löst, erzeugt also eine um 32200$^c$ grössere Wärmemenge, als wenn das Brom als Gas das Calorimeter verlassen hätte; andererseits würde aber das Wasserstoffatom ein halbes Molecül Wasser erzeugen können und dadurch 34180$^c$ entwickeln, wenn es nicht vom Brom gebunden würde; die Bildung der Bromwasserstofflösung des Verbrennungsraumes vermindert demnach die gesuchte Verbrennungswärme um 1980$^c$ für jedes Atom Brom oder die Wärmemenge des Versuches um $\varrho_0 . 1980^c$. Dagegen wird diese um $\varrho_2 . 4360^c$ vermehrt durch Lösung von $\varrho_2$ Atomen Bromdampf im Wasser des Verbrennungsraumes. Die

ausserhalb des Calorimeters in den Verbrennungsproducten nachweisbare Menge Bromwasserstoff oder $\varrho_1$ ist so gering, dass ihr Einfluss auf das Resultat ganz verschwindet. Auch bedarf es keiner Berichtigung wegen des verschiedenen Verdünnungsgrades der im Calorimeter gebildeten Bromwasserstofflösung, denn derselbe ist so stark, etwa 100 Mol. Wasser auf ein Mol. HBr, dass die Absorptionswärme sich nur um Einheiten ändert (vgl. die Tabelle Band III, Seite 75). Um die Verbrennungswärme für die obengenannte Reaction zu finden, muss man deshalb die im Verbrennungsversuche entwickelte Wärmemenge um

$$\varrho_0 . 1980 - \varrho_2 . 4360^c$$

erhöhen. Da der Wasserwerth des Calorimeters in den Versuchen über die Bromide 2957,4 Grm. ausmacht, so ist es einfacher, für die Berechnung der Versuche die Berichtigung durch diese Zahl zu dividiren und die Temperaturerhöhung des Calorimeters um den entsprechenden Werth zu erhöhen; ich werde denselben mit $q$ bezeichnen und setze also

$$q = \varrho_0 . 0{,}670 - \varrho_2 . 1{,}481;$$

wie wir später sehen werden, beträgt diese Ergänzung nur einige Tausendtheile eines Grades.

Unter Beibehaltung der gewöhnlichen Bezeichnungen wird alsdann die Verbrennungswärme

$$R = (t_2 - t_1 + \varphi + q + 0{,}000155\, t_c \Sigma k)\frac{2957{,}4}{m} - \psi + \lambda$$

wobei man $m$ aus der Kohlensäuremenge $\alpha$ des Versuches berechnet, indem $m$ für $C_a H_b Br$

$$m = \frac{\alpha}{44 . a}$$

wird. Ist der Körper rein, so wird $m = m_1 = \Sigma \varrho$, und man könnte dann $m_1$ für $m$ benutzen. Wenn der Körper dagegen eine Beimischung enthält, muss die Wärmemenge erst für $m_1 = \Sigma \varrho$ berechnet und dann für den Unterschied zwischen $m$ und $m_1$ berichtigt werden (siehe oben Seite 88 ff. und auch unten Seite 118).

---

## 19. Methylbromid, $CH_3Br$.

Methylbromid ist bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig und konnte auch als solches verbrannt werden; es wurde vorher wiederholt mit concentrirter Schwefelsäure gereinigt um es möglichst von Dimethyläther zu befreien, alsdann in den Quecksilbergasometer gebracht und mit dem halben Volumen Sauerstoff gemischt; dasselbe ist in der Tabelle mit $k_2$ bezeichnet. Ohne eine solche Beimischung kann der Körper nicht fortwährend brennen; mit Sauerstoff gemischt brennt derselbe aber ganz ruhig und mit schwach leuchtender Flamme.

| No. | 2572 | 2573 |
|---|---|---|
| $k_1$ | 3,60 Liter | 2,85 Liter |
| $k_2$ | 0,47 | 0,31 |
| $a$ | 1,8258 Grm. | 1,3540 Grm. |
| $g$ | 16 Min. | 11 Min. |
| $\varrho_3$ | 0,01090 Atome | 0,00824 Atome |
| $\varrho_0$ | 0,00959 | 0,00695 |
| $\varrho$ | 0,02093 | 0,01551 |
| $m_1 = \Sigma\varrho$ | 0,04142 Atome | 0,03070 Atome |
| $m = \frac{a}{44}$ | 0,04149 Mol. | 0,03079 Mol. |
| $T$ | 19,4° | 19,2° |
| $t_1$ | 17,825 | 17,947 |
| $t_2$ | 20,414 | 19,869 |
| $t_2 - t_1$ | 2,589° | 1,922° |
| $v$ | 0,0124 | 0,0095 |
| $q$ | −0,0097 | −0,0075 |
| $\delta$ | 2,592° | 1,924° |
| $2957,4 . \frac{\delta}{m}$ | 184730° | 184900° |
| $\lambda$ | −100 | −100 |
| $R$ | 184630° | 184800° |

Der Mittelwerth 184710$^c$ bedeutet folglich die Verbrennungswärme eines Molecüls gasförmigen Methylbromids, wenn die Producte Kohlensäure, Wasser und Bromgas sind; da nun

$$(C, O^2) + \tfrac{3}{2}(H^2, O) = 199500^c$$

ist, so wird die Bildungswärme des gasförmigen Methylbromids bei etwa 18$^0$ und für gasförmiges Brom

$$(C, H^3, Br_{gas}) = \begin{cases} 14790^c \text{ bei constantem Druck,} \\ 14210 \text{ bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

Dieser Werth ist folglich direkt mit der Bildungswärme des Methylchlorids vergleichbar; denn Brom ist hier als gasförmig angenommen worden. Wird dagegen das Brom als flüssig angenommen, so muss die Bildungswärme bei constantem Druck um 3820$^c$, und diejenige bei constantem Volumen um 3530$^c$ geringer als die angegebenen Werthe gesetzt werden.

Nach der Tabelle sind in den zwei Versuchen 0,07212 Atome Brom in den Verbrennungsproducten enthalten und zwar hiervon 0,05558 Atome oder 4,45 Gramm als freies Brom. Eine Vergleichung der ersten Zahl mit der Kohlensäuremenge, 3,1798 Gramm oder 0,07228 Molecüle, zeigt, dass der Unterschied nur etwa zwei pro Mille ausmacht, so dass der Körper als rein anzusehen ist.

---

## 20. Aethylbromid, $C_2H_5Br$.

Aethylbromid enthält wie Aethylchlorid gewöhnlich etwas Diäthyläther; so fand ich in einem, aus Alkohol durch Brom und Phosphor dargestelltem Präparate auf ein Mol. Aethylbromid 0,04127 Mol. Diäthyläther; dieses Präparat, mit welchem die Versuche No. 2574—2575 durchgeführt wurden, siedete constant bei 38$^0$ und 753,3 Mm. Druck. Durch wiederholtes Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure wurde der Gehalt an Aether auf 0,00140 Molecüle für je ein Molecül Bromid vermindert: mit diesem Präparate, welches constant bei 39$^0$ und 772 Mm. Druck siedete, ist die zweite Gruppe von Versuchen, No. 2576—2577, ausgeführt.

Die Berechnung der Versuche findet nach den obei angegebenen Formeln statt.

| No. | 2574 | 2575 | 2576 | |
|---|---|---|---|---|
| $k_1$ | 4,05 Liter | 3,88 Liter | 3,85 Liter | 3,9 |
| $k_2$ | 2,25 | 1,55 | 1,08 | 1,1 |
| $\alpha$ | 2,6012 Grm. | 3,0301 Grm. | 2,8414 Grm. | 2,7 |
| $g$ | 18 Min. | 15 Min. | 15 Min. | 1 |
| $\varrho_2$ | 0,00486 At. | 0,00746 At. | 0,00817 At. | 0,0 |
| $\varrho_0$ | 0,00565 | 0,00783 | 0,00765 | 0,0 |
| $\varrho$ | 0,01681 | 0,01642 | 0,01634 | 0,0 |
| $\varrho_1$ | 0,00006 | 0,00002 | 0,00003 | 0,0 |
| $m_1 = \Sigma \varrho$ | 0,02738 At. | 0,03173 At. | 0,03219 At. | 0,0 |
| $m = \frac{\alpha}{88}$ | 0,02956 Mol. | 0,03443 Mol. | 0,03229 Mol. | 0,0 |
| $\frac{m}{m_1}$ | 1,0797 | 1,0850 | 1,0031 | 1 |
| $T$ | 18,4° | 18,5° | 18,5° | 1 |
| $t_1$ | 16,345 | 16,281 | 16,407 | 1 |
| $t_2$ | 19,747 | 20,235 | 20,139 | 2 |
| $t_2 - t_1$ | 3,402 | 3,954 | 3,732 | |
| $\varphi$ | −0,002 | +0,003 | +0,004 | |
| $v$ | 0,013 | 0,012 | 0,011 | |
| $q$ | −0,003 | −0,006 | −0,007 | − |
| $\delta$ | 3,410 | 3,963 | 3,740 | |
| $2957,4 . \frac{\delta}{m_1}$ | 368330$^c$ | 369370$^c$ | 343610$^c$ | 3 |
| $\lambda$ | −210 | −210 | −210 | |
| $R'$ | 368120$^c$ | 369160$^c$ | 343400$^c$ | 3 |
| Mittel-werth | 368640$^c$<br>0,04127 . 659600$^c$ = 27220$^c$ | | 343150$^c$<br>0,00140 . 659600$^c$ | |
| $R$ | 341420$^c$ | | 342220$^c$ | |

Die Grösse $R'$ ist die Verbrennungswärme der Ver für ein Atom Brom berechnet; von derselben ist d

Verbrennungswärme des in einem Mol. des Aethylbromids enthaltenen Diäthyläthers, beziehungsweise 0,04127 und 0,00140 Molecüle, abzuziehen. Die Verbrennungswärme dieses Körpers ist nach den unten folgenden Versuchen 659600$^c$. Die Verbrennungswärme des reinen Aethylbromids wird dadurch für beide Versuchsgruppen fast dieselbe, im Durchschnitt 341820$^c$, welcher Werth für etwa 18$^0$ gültig ist. Da nun

$$2(C, O^2) + \tfrac{5}{2}(H^2, O) = 364820^c$$

ist, so wird die Bildungswärme des Aethylbromids im gasförmigen Zustande, wenn Brom ebenfalls als gasförmig bei 18$^0$ reagirt,

$$(C^2, H^5, Br_{gas}) = \begin{cases} 23000^c \text{ bei constantem Druck,} \\ 21840 \text{ bei constantem Volumen,} \end{cases}$$

---

## 21. Propylbromid, $C_3H_7Br$.

Das benutzte Präparat siedete bei 70,9$^0$ (corr.). Die unten folgenden Daten beweisen die Reinheit desselben; denn in den beiden Verbrennungsversuchen war die Menge der gebildeten Kohlensäure dreimal 0,03693 Molecüle, während die nachgewiesene Chlormenge 0,3681 Atome ausmachte; der Unterschied ist demnach nur ein Drittel Procent. Die ausserhalb des Calorimeters aufgenommenen Verbrennungsproducte zeigten keinen Bromwasserstoff, folglich ist $\varrho_1$ gleich Null. Der Körper wurde wie gewöhnlich im Universalbrenner durch 50 Procent Sauerstoff haltende Luft ($k_2$) vergast.

| No. | 2578 | 2579 |
|---|---|---|
| $k_1$ | 2,93 Liter | 2,90 Liter |
| $k_2$ | 1,25 | 1,60 |
| $a$ | 2,3359 Grm. | 2,5389 Grm. |
| $g$ | 13 Min. | 13 Min. |
| $\varrho_2$ | 0,00310 Atome | 0,00334 Atome |
| $\varrho_0$ | 0,00519 | 0,00555 |
| $\varrho$ | 0,00939 | 0,01024 |

| No. | 2578 | 2579 |
|---|---|---|
| $m_1 = \Sigma \varrho$ | 0,01768 Atome | 0,01913 Atome |
| $m = \frac{a}{132}$ | 0,01770 Mol. | 0,01923 Mol. |
| $T$ | 18,5° | 18,3° |
| $t_1$ | 17,042 | 16,686 |
| $t_2$ | 20,014 | 19,917 |
| $t_2 - t_1$ | 2,972° | 3,231° |
| $\varphi$ | 0,013 | 0,012 |
| $v$ | 0,011 | 0,013 |
| $q$ | −0,001 | −0,001 |
| $\delta$ | 2,995° | 3,255° |
| $2957,4 . \frac{\delta}{m}$ | 500530$^c$ | 500480$^c$ |
| $\psi$ | −400 | −400 |
| $\lambda$ | −300 | −300 |
| $R_1$ | 499830$^c$ | 499780$^c$ |

Der Mittelwerth, 499800$^c$, gilt für die Temperatur des Dampfes, welche etwa 37° war; wenn die Molecularwärme des Propylbromids gleich 26,9$^c$ gesetzt wird, so wird die Verbrennungswärme des Propylbromids

$$f . C_3H_7Br = \begin{cases} 500710^c \text{ für Dampf beim Siedepunkt,} \\ 499290 \text{ für Dampf bei } 18^0, \end{cases}$$

und da die Bildungswärme der Verbrennungsproducte

$$3(C, O^2) + \tfrac{7}{2}(H^2, O) = 530140^c$$

ausmacht, so wird die Bildungswärme des Propylbromids im gasförmigen Zustande bei 18°

$$(C^3, H^7, Br_{gas}) = \begin{cases} 30850^c \text{ bei constantem Druck,} \\ 29110^c \text{ bei constantem Volumen,} \end{cases}$$

## 22. Allylbromid, $C_3H_5Br$.

Der Siedepunkt des Allylbromids war 70,4° (corr.) bei 760,5 Mm. Druck. In den drei folgenden Versuchen wurden 8,2637 Grm. Kohlensäure gebildet, was 0,06262 Molecülen Allylbromid entspricht; die gefundene Brommenge war 0,06241 Atome; der Unterschied beträgt nur ⅓ Procent, und der Körper kann folglich als rein angenommen werden. Das Allylbromid wurde im Universalbrenner durch 50 Procent Sauerstoff enthaltene Luft ($k_2$) vergast; da dasselbe sehr geneigt ist, Graphit in der Brennöffnung abzusetzen, musste der Dampf mit etwa dem dreifachen Volumen der genannten Luftmischung verdünnt werden, um eine ganz reine Verbrennung zu gestatten. Die ausserhalb des Calorimeters auftretende Brommenge, $\varrho$, ist gemeinschaftlich für die beiden Versuche No. 2580—81 gemessen; für den Versuch No. 2582 ist sie aber besonders bestimmt worden.

| No. | 2580 | 2581 | 2582 |
|---|---|---|---|
| $k_1$ | 3,80 Liter | 2,95 Liter | 4,80 Liter |
| $k_2$ | 1,40 | 1,60 | 1,60 |
| $a$ | 2,7286 Grm. | 2,4197 Grm. | 3,1154 Grm. |
| $g$ | 12 Min. | 12 Min. | 18 Min. |
| $\varrho_2$ | 0,00417 Atome | 0,00285 Atome | 0,00385 Atome |
| $\varrho_0$ | 0,00565 | 0,00430 | 0,00519 |
| $\varrho$ | 0,02200 Atome | | 0,01440 |
| $m_1 = \Sigma\varrho$ | 0,03897 Atome | | 0,02344 Atome |
| $m = \frac{\Sigma a}{132}$ | 0,03900 Mol. | | 0,02360 Mol. |
| $T$ | 19,5° | 19,5° | 19,0° |
| $t_1$ | 17,519 | 17,716 | 16,857 |
| $t_2$ | 20,744 | 20,577 | 20,538 |
| $t_2 - t_1$ | 3,225 | 2,861 | 3,681 |
| $\varphi$ | −0,002 | −0,002 | 0,000 |

| No. | 2580 | 2581 | 2582 |
|---|---|---|---|
| $t_2 - t_1 + \varphi$ | 3,223 | 2,859 | 3,681 |
| $v$ | 0,0158 | 0,0137 | 0,0190 |
| $q$ | −0,0024 | −0,0014 | −0,0022 |
| $\delta$ | 3,236 | 2,871 | 3,698 |
| $2957,4 . \frac{\delta}{m}$ | 462950$^c$ | 463170$^c$ | 463370$^c$ |
| $\psi$ | −350 | −390 | −370 |
| $\lambda$ | −220 | −220 | −220 |
| $R_1$ | 462380$^c$ | 462560$^c$ | 462780$^c$ |

Der Mittelwerth 462570$^c$ gilt für die Temperatur des Dampfes vor der Verbrennung, welche etwa 37$^0$ gewesen ist. Da nun die Molecurwärme des Allylbromiddampfes gleich 23,8$^c$ angenommen werden kann, so wird die Verbrennungswärme des gasförmigen Allylbromids

$$f . C_3 H_5 Br = \begin{cases} 463360^c \text{ für Dampf beim Siedepunkt,} \\ 462120 \text{ für Dampf bei } 18^0. \end{cases}$$

Da ferner

$$3(C, O^2) + \tfrac{5}{2}(H^2, O) = 461780^c,$$

so folgt für die Bildungswärme des Allylbromids im gasförmigen Zustande bei 18$^0$

$$(C^3, H^5, Br_{gas}) = \begin{cases} -\ \ 340^c \text{ bei constantem Druck,} \\ -1500 \text{ bei constantem Volumen,} \end{cases}$$

---

f) Jodide mit einem Atom Jod.

## 23. Untersuchungsmethode und Formeln für die Versuche mit Jodiden.

Die Jodverbindungen der Alkoholradikale können ohne Schwierigkeit in Sauerstoff verbrannt werden, wenn man sie im Universalbrenner durch sauerstoffreiche Luft und unter Erwärmung vergast. In atmosphärischer Luft erlischt dagegen

die Flamme des Methyljodids gleich nach dem Entzünden, aber schon das Zuströmen von Sauerstoff durch den Brenner genügt, um auch ausserhalb des Calorimeters die Flamme zu erhalten. Die Flamme der beiden untersuchten Jodide ist selbst in Sauerstoff fahl und nur schwach leuchtend.

Durch die Verbrennung in Sauerstoff wird Kohlensäure, Wasser und Jod gebildet; eine Bildung von Jodwasserstoff findet nicht statt, da durch Auflösen des abgeschiedenen Jods in Jodkalium und Entfärbung der Lösung durch unterschwefligsaures Natron eine ganz neutrale Lösung entsteht.

Die ganze Jodmenge setzt sich im Verbrennungsraume an den kalten Wänden der aus Platina bestehenden Verbrennungskammer krystallinisch ab, und nur eine der geringen Spannung des Joddampfes bei der Temperatur des Calorimeters (18—20°) entsprechende Jodmenge wird mit dem Luftstrome fortgeführt. Die aus dem Calorimeter entweichende Luft geht durch einen Liebig'schen Absorptionsapparat mit Wasser, welches 0,0004 Molecüle unterschwefligsaures Natron gelöst enthielt. Die Lösung war nach zwei Verbrennungsversuchen noch farblos und kann daher die mit der Luft fortgehende Jodmenge nicht 0,0004 Atome erreichen, während z. B. in den zwei Versuchen mit Methyljodid 0,0777 Atome oder 9,87 Grm. Jod im Verbrennungsraume sich absetzte.

Da die Verbrennung alles Jod als solches erscheinen lässt, so kann die Berechnung der Versuche nach der allgemeinen Formel 24 stattfinden. Der Wasserwerth des Calorimeters ist in allen Versuchen 2957,4 Grm., und wird die Formel

$$R = (t_2 - t_1 + \varphi + 0{,}000155\, t_c^3 \Sigma k)\, 2957{,}7 \frac{44a}{\alpha} + \lambda - \psi.$$

In derselben ist dann

$$\varphi = 0{,}003 . g \left(\frac{t_1 + t_2}{2} + 0{,}31 - T\right)$$

zu setzen. Die resultirende Wärmeentwickelung bezieht sich folglich auf Jod im festen Zustand.

Um die Resultate auf Joddampf bei 18° zu beziehen, muss man diejenige Wärmemenge in Abzug bringen, welche erfordert wird um festes Jod bei 18° in gasförmiges Jod von normaler Dichte bei derselben Temperatur überzuführen. Dieselbe lässt

sich aus den Angaben von Favre und Silbermann über die latente Wärme beim Siedepunkt, 23,95°, der Wärmecapacität des geschmolzenen Jods 0,108°, der Schmelzwärme 11,71° (Annal. Ch. Phys. III, Vol. 37, p. 469), sowie aus der von Regnault gemessenen Wärmecapacität des Jods 0,0541 und aus K. Streckers Angabe der Wärmecapacität des dampfförmigen Jods 0,0349 (Wiedemanns Annal. Bd. 13, Seite 40) in folgender Weise berechnen: Wenn wir den Siedepunkt des Jods gleich 180° und den Schmelzpunkt gleich 107° annehmen, so ist die ganze Wärmemenge, welche erforderlich ist um ein Grm. festes Jod von 18° in Dampf von 180° zu verwenden

$$(107-18)\,0{,}0541^c + 11{,}71^c + (180-107)\,0{,}1082^c + 23{,}95^c = 48{,}37^c.$$

Eine Abkühlung des Dampfes ohne Ausscheidung von festem oder flüssigem Jod bis auf 18° würde dann

$$(180-18)\,0{,}0349^c = 5{,}65^c$$

wieder abgeben. Der ganze Wärmeverbrauch wird folglich für 1 Grm. Jod 42,72° oder für 1 Atom Jod 5426°. Folglich wird die Verbrennungswärme um 5426° geringer, wenn man als Product gasförmiges, anstatt festes Jod voraussetzt.

---

## 24. Methyljodid, $CH_3J$.

Zur Vergasung des Methyljodids braucht man nur wenig Luft ($k_2$); dieselbe enthielt 60 Procent Sauerstoff und diente wesentlich nur um die Flamme vor dem Erlöschen zu sichern. Die Temperatur des Dampfes fällt deshalb auch dem Siedepunkt des Methyljodids, 45,8°, sehr nahe; die Berechnung giebt 37° und 39° als diejenige des Dampfes.

| No. | 2583 | 2584 |
|---|---|---|
| $k_1$ | 2,05 Liter | 3,25 Liter |
| $k_2$ | 0,25 | 0,40 |
| $a$ | 1,5366 Grm. | 1,8845 Grm. |
| $g$ | 9 Min. | 14 Min. |

| No. | 2583 | 2584 |
|---|---|---|
| $T$ | 19,3° | 19,35° |
| $t_1$ | 17,846 | 17,565 |
| $t_2$ | 20,224 | 20,481 |
| $t_2 - t_1$ | 2,378 | 2,916 |
| $\varphi$ | 0,001 | 0,000 |
| $v$ | 0,007 | 0,011 |
| $\delta$ | 2,386 | 2,927 |
| $2957,4 \frac{44 . \delta}{a}$ | 202050<sup>c</sup> | 202100<sup>c</sup> |
| $-\psi$ | − 40 | − 50 |
| $-\frac{3}{4} l_c$ | −160 | −160 |
| $R_1$ | 201850<sup>c</sup> | 201890<sup>c</sup> |

Das Resultat gilt für Dampf bei 38°; wird die Molecularwärme des Methyljodids zu 18<sup>c</sup> angenommen, so folgt die Verbrennungswärme

$$f . CH_3 J = \begin{cases} 202010^c \text{ für Dampf beim Siedepunkt.} \\ 201510 \text{ für Dampf bei } 18^0. \end{cases}$$

Da die Verbrennungsproducte 1 Mol. Kohlensäure und $\frac{3}{2}$ Mol. Wasser sind, und deren Bildungswärme 199500<sup>c</sup> beträgt, so wird die Bildungswärme des Methyljodids als Dampf bei 18°, wenn es aus festem Jod gebildet wird:

$$(C, H^3, J_{fest}) = \begin{cases} -\ 2010^c \text{ bei constantem Druck,} \\ -\ 2300 \text{ bei constantem Volumen,} \end{cases}$$

und wenn man Joddampf bei 18° als Bestandtheil annehmen will, so folgt

$$(C, H^3, J_{gas}) = \begin{cases} +\ 3420^c \text{ bei constantem Druck,} \\ +\ 2840 \text{ bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

---

## 25. Aethyljodid, $C_2 H_5 J$.

Die Versuche wurden ganz wie die vorhergehenden durchgeführt; die folgende Tabelle enthält die Beobachtungen.

| No. | 2585 | 2586 |
|---|---|---|
| $k_2$ | 2,90 Liter | 2,85 Liter |
| $k_1$ | 0,60 | 0,60 |
| $a$ | 2,1795 Grm. | 2,0962 Grm. |
| $g$ | 12 Min. | 11 Min. |
| $T$ | 19,3° | 19,3° |
| $t_1$ | 17,733 | 17,643 |
| $t_2$ | 20,741 | 20,537 |
| $t_2 - t_1$ | 3,008 | 2,894 |
| $\varphi$ | 0,008 | 0,003 |
| $v$ | 0,010 | 0,010 |
| $\delta$ | 3,026° | 2,907° |
| $2957,4 . \frac{88\,\delta}{a}$ | 360130$^c$ | 360920$^c$ |
| $-\psi$ | −240 | −240 |
| $-\frac{5}{4} l_c$ | −260 | −260 |
| $R_1$ | 359630$^c$ | 360420$^c$ |

Die Berechnung giebt für die Temperatur des Dampfes 54°; da der Siedepunkt des Aethyljodids 72,3° ist und die Molecularwärme des Dampfes gleich 24$^c$ gesetzt werden kann, so folgt für die Verbrennungswärme des dampfförmigen Aethyljodids

$$f.\,C_2H_5J = \begin{cases} 360460^c \text{ für Dampf beim Siedepunkt,} \\ 359160 \text{ für Dampf bei } 18^0. \end{cases}$$

Die Bildungswärme der Verbrennungsproducte ist

$$2\,(C, O^2) + \tfrac{5}{2}\,(H^2, O) = 364820^c,$$

und folglich wird die Bildungswärme für das Aethyljodid als Dampf bei 18° wenn festes Jod vorausgesetzt wird

$$(C^2, H^5, J_{fest}) = \begin{cases} 5660^c \text{ bei constantem Druck,} \\ 4790 \text{ bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

Wenn der Bildung des Aethyljodiddampfes Jod als dampf-

förmiger Körper zu Grunde gelegt wird, so folgt die Bildungswärme

$$(C^2, H^5, J_{gas}) = \begin{cases} 11090^c \text{ bei constantem Druck,} \\ 9930 \text{ bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

---

# IV. Stickstoffverbindungen

## a) Cyanverbindungen.

### 1. Cyan und Cyanwasserstoff.

Meine Versuche über die Verbrennungswärme des Cyans und des Cyanwasserstoffs sind schon im Band II, Seite 387 ff. beschrieben. Beide Verbindungen wurden als Gase verbrannt, wobei der Cyanwasserstoff durch eine geringe Menge Stickstoff in Gas bei gewöhnlicher Temperatur verwandelt werden kann. Die Gase wurden in den Quecksilbergasometer gebracht und wie gewöhnlich verbrannt. Aus den mitgetheilten Daten folgt für die Verbrennungswärme der beiden Körper bei etwa 18°

$$f.\,C_2\,N_2 = 259620^c$$
$$f.\,CNH = 158620,$$

und in bekannter Weise findet man dann für die Bildungswärme der beiden Gase

$$(C^2, N^2) = \begin{cases} -65700^c \text{ bei constantem Druck,} \\ -65700 \text{ bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

$$(C, N, H) = \begin{cases} -27480^c \text{ bei constantem Druck,} \\ -27480 \text{ bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

---

## b) Nitrile.

### 2. Acetonitril, $C_2\,H_3\,N$.

Da Acetonitril bei 79,6° siedet und die Flamme nur schwach leuchtend ist, so wurde dasselbe beim Siedepunkte ohne Verdünnung mit Luft im Universalbrenner vergast. Bei

der Verbrennung bildet sich eine geringe Menge Salpetersäure, die aber ohne merklichen Einfluss auf das Resultat ist. Die Bezeichnungen der Tabelle sind dieselben wie vorher.

| No. | $T$ | $t_1$ | $t_2$ | $g$ | $\alpha$ | $k_1$ | $R_1$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 0 | Min. | Gramm. | Liter. | |
| 2587 | 19,0 | 17,051 | 21,167 | 11 | 2,2781 | 3,65 | 312990c |
| 2588 | 19,0 | 17,024 | 20,870 | 8 | 2,1255 | 2,75 | 312570 |
| 2589 | 19,0 | 16,828 | 21,188 | 10 | 2,4028 | 3,40 | 313730 |
| 2590 | 21,2 | 18,892 | 23,517 | 11 | 2,5553 | 4,35 | 313320 |

Die Berechnung geschieht nach der Formel 23, und zwar nimmt dieselbe für den Wasserwerth des Calorimeters gleich 1953,5 folgende Gestalt an

$$R_1 = (t_2 - t_1 + \varphi)\frac{1953{,}5 \,.\, 88}{\alpha} + \frac{40{,}2\, k_1\, t_c}{\alpha} - \tfrac{1}{4}\, l_c;$$

$$\varphi = 0{,}003\, g\left(\frac{t_1 + t_2}{2} + 0{,}36 - T\right).$$

Der Mittelwerth ist 313200c und gilt für den Dampf beim Siedepunkte 79,6°. Um die Verbrennungswärme für den Körper im gasförmigen Zustande bei 18° zu finden, muss man von diesem Werthe die zur Erwärmung des Gases von 18° bis 79,6° nöthige Wärmemenge abziehen. Nun ist die Molecularwärme für gasförmiges Propionitril nach Regnault 23,4c und ich setze deshalb diejenige des Acetonitrils gleich 17,2c. Man findet dann die Verbrennungswärme des Acetonitrils im gasförmigen Zustande

$$f.\, C_2\, H_3\, N = \begin{cases} 313200^c \text{ für Dampf beim Siedepunkt,} \\ 312140 \text{ für Dampf bei } 18^0, \end{cases}$$

und daraus folgt die Bildungswärme des gasförmigen Acetonitrils bei 18°

$$(C^2, H^3, N) \begin{cases} -\ 15680^c \text{ bei constantem Druck,} \\ -\ 16260 \text{ bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

## 3. Propionitril, $C_3H_5N$.

Die Untersuchung über Propionitril wurde ganz wie die über Acetonitril durchgeführt, indem der Körper im Universalbrenner ohne Zufuhr von Luft beim Siedepunkte vergast und als Dampf verbrannt wurde. Der Wasserwerth des Calorimeters ist wie dort 1953,5 Gramm.

| No. | $T$ | $t_1$ | $t_2$ | $g$ | $\alpha$ | $k_1$ | $R_T$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 0 | Min. | Gramm | Liter | |
| 2591 | 20,2 | 18,271 | 21,941 | 10 | 2,0110 | 4,50 | 474100$^c$ |
| 2592 | 20,1 | 18,081 | 21,884 | 10 | 2,0889 | 3,25 | 472040 |
| 2593 | 20,1 | 18,242 | 21,782 | 10,5 | 1,9361 | 3,40 | 474520 |

Die Formel für die Berechnung ist

$$R = (t_2 - t_1 + \varphi)\frac{1953,5 \,.\, 132}{\alpha} + \frac{60,3\, k_1\, t_c}{\alpha} - \tfrac{3}{4}\, l_c;$$

$\varphi$ hat denselben Werth wie oben. Der Mittelwerth der Versuche ist 473550$^c$, giltig für die Siedetemperatur 98,1$^0$; da sich aber bei der Verbrennung auf ein Mol. Propionitril 0,0157 Mol. $NO_3HAq$ bildete, so muss der Werth um 230$^c$ vermindert werden; denn die Wärmetönung bei der Bildung dieser Salpetersäuremenge aus Stickstoff, Sauerstoff und Wasser ist nach meinen Versuchen (vgl. Band II, Seite 407)

$$0,0157 \,.\, \frac{29820^c}{2} = 234^c.$$

Die Molecularwärme des dampfförmigen Propionitrils beträgt nach Regnault 23,4$^c$, und so findet man die Verbrennungswärme für den gasförmigen Zustand des Körpers bei 18$^0$ durch Subtraction von (98,1—18) . 23,4 oder 1874$^c$. Demnach wird die Verbrennungswärme

$$f.\, C_3H_5N = \begin{cases} 473320^c \text{ für Dampf beim Siedepunkt,} \\ 471450 \text{ für Dampf bei } 18^0, \end{cases}$$

und die Bildungswärme des Propionitrils im gasförmigen Zustande bei 18$^0$ wird dann

$$(C^3, H^5, N) = \begin{cases} -\ \ 9670^c \text{ bei constantem Druck,} \\ -10830 \text{ bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

### c) Amine.

## 4. Methylamin, $CH_5N$.

Um über etwaige isomere Verschiedenheiten bei dem Methylamin, also über mögliche Verschiedenheit der Kohlenstoffvalenze entscheiden zu können, wurden Methylamine von verschiedener Darstellung untersucht. Die Methylamine enthalten stets freies Ammoniak, welches auf die Verbrennungswärme desselben einen beträchtlichen Einfluss ausübt, und ist eine genaue Bestimmung desselben durchaus nothwendig. Von dem in den Quecksilbergasometer gebrachten gasförmigen Methylamin wurde deshalb ein Theil für die Analyse verwendet; das Gas wurde in einen kleinen, Wasser enthaltenden Kolben geleitet, das Gewicht des absorbirten Gases bestimmt und die Flüssigkeit alsdann titrirt, wodurch das Aequivalentgewicht desselben sich in folgender Weise ableiten lässt.

Das Gewicht des absorbirten Gases sei $p$, das zur Sättigung desselben nöthige Gewicht der Säure, die auf $N$ Gramm ein Molecül Chlorwasserstoff enthält, sei $q$, so wird das Aequivalentgewicht $r$ des Amins $r = \frac{p}{q} N$. Das Amin sei eine Mischung von einem Molecül $CH_5N$ und $x$ Mol. $NH_3$; das Aequivalentgewicht wird dann

$$r = \frac{31 + 17 . x}{1 + x}$$

und folglich die mit ein Molecül des reinen Amins gemischte Menge Ammoniak in Molecülen ausgedrückt:

$$x = \frac{31 - r}{r - 17}.$$

a. Methylamin, unbekannte Darstellungsweise. Das Präparat war im Jahre 1881 als concentrirte wässrige Lösung von C. F. Kahlbaum's chemischer Fabrik bezogen worden. Das durch Erwärmen der Flüssigkeit sich entwickelnde Gas wurde getrocknet und in einer U-förmigen mit Glashähnen versehenen Röhre durch Abkühlung derselben auf $-12^0$ condensirt, wodurch ein Theil des Ammoniaks ausgeschieden wurde; der condensirte Theil wurde dann aus der Röhre in

eine andere ähnliche abgekühlte Röhre rectificirt, alsdann in den Quecksilbergasometer gebracht und analysirt; 1,0990 Grm. Gas erforderten zur Neutralisation 81,53 Grm. einer Säure, deren Aequivalent 2226,4 Grm. betrug, folglich wird

$$r = \frac{1,0990}{81,53} . 2226,4 = 30,011 \text{ Grm.}$$

$$x = \frac{31 - 30,011}{30,011 - 17} = 0,0760.$$

Das aufgefangene Gas war also eine Mischung von 0,0760 Mol. $NH_3$ auf ein Mol. $CH_5N$.

Zur Berechnung der Verbrennungsversuche, welche mit dem grösseren Calorimeter, dessen Wasserwerth 2957,4 Grm. betrug, durchgeführt wurden, dienen die folgenden aus der Formel 23 abgeleiteten Gleichungen

$$R = (t_2 - t_1 + \varphi)\frac{2957,4 . 44}{a} + \frac{20,1\, k_1\, t_c}{a} - \tfrac{3}{4}\, l_c$$

und für $\varphi$ hat man den Werth

$$\varphi = 0,003 . g\left(\frac{t_1 + t_2}{2} + 0,55^0 - T\right).$$

| No. | $T$ | $t_1$ | $t_2$ | $g$ | $a$ | $k_1$ | $R$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 0 | Min. | Gramm | Liter | |
| 2594 | 19,8 | 17,492 | 21,092 | 13 | 1,7642 | 3,60 | 266150$^c$ |
| 2595 | 18,7 | 16,318 | 19,860 | 12 | 1,7140 | 3,65 | 269550 |
| 2596 | 18,8 | 16,591 | 20,183 | 10 | 1,7503 | 3,10 | 267770 |

Der Mittelwerth 267820$^c$ giebt die Verbrennungswärme von einem Molcül Methylamin vermehrt um diejenige von 0,0760 Mol. Ammoniak; da die Verbrennungswärme des Ammoniaks 90650$^c$ ausmacht (vgl. Band II, Seite 68 ff.), so wird diejenige für ein Mol. reines Methylamin

$$f. CH_5N = 267820^c - 0,0760 . 90650^c = 260930^c.$$

b. **Methylamin aus Acetamid dargestellt.** Das Product wurde im Jahre 1884 von der Fabrik Kahlbaums bezogen und als besonders rein angesehen. Die concentrirte

wässrige Lösung wurde wie die eben besprochene erwärmt und das entwickelte getrocknete Gas durch Abkühlung condensirt, rectificirt und zuletzt fractionirt; das im Quecksilbergasometer zuerst aufgefangene Gas wurde analysirt und der calorimetrischen Bestimmung unterworfen; alsdann wurde das zuletzt sich entwickelnde Gas im Gasometer aufgefangen und ebenso behandelt. Die Analyse der beiden Gase wurde mit einer Chlorwasserstofflösung, deren Aequivalent 3139 Grm. betrug, vorgenommen und gab folgendes Resultat

| $p$ | $q$ | $N$ | $r$ | $x$ |
|---|---|---|---|---|
| 0,7962 Grm. | 87,32 Grm. | 3139 Grm. | 28,62 Grm. | 0,205 |
| 0,7563 „ | 76,43 „ | 3139 „ | 31,06 „ | 0,000 |

Es geht aus diesen Zahlen hervor, dass das im condensirten Methylamin gelöste Ammoniak mit dem zuerst sich verflüchtigenden Theil fortgeht, wodurch das später sich entwickelnde Gas reines Methylamin wird. Das zuerst entwickelte Gas enthielt 0,205 Mol. Ammoniak auf 1 Mol. Amin, das später folgende war dagegen ammoniakfrei, denn das Aequivalent war gleich 31, also der Formel $CH_5N$ entsprechend.

Die calorimetrischen Versuche werden wie die vorhergehenden berechnet, nur dass hier

$$\varphi = 0{,}003\, g \left(\frac{t_1 + t_2}{2} - T\right)$$

zu setzen ist.

| No. | $T$ | $t_1$ | $t_2$ | $g$ | $a$ | $k_1$ | $R_1$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 0 | Min. | Gramm | Liter | |
| 2597 | 19,2 | 17,428 | 20,967 | 12 | 1,6635 | 3,90 | 277610$^c$ |
| 2598 | 19,1 | 17,367 | 20,132 | 8 | 1,2998 | 2,80 | 276670 |
| 2599 | 18,6 | 16,804 | 20,070 | 8 | 1,6535 | 2,95 | 257210 |
| 2600 | 18,6 | 16,824 | 16,804 | 8 | 1,5620 | 2,75 | 258570 |

Der Mittelwerth der beiden ersten Versuche 277140$^c$ ist die Verbrennungswärme von $CH_5N + 0{,}205\,NH_3$; man findet daraus diejenige des reinen Methylamins zu

$$277140^c - 0{,}205 \,.\, 90650^c = 258560^c,$$

während die Versuche No. 2599—2600, welche mit reinem ammoniakfreien Methylamin durchgeführt sind, direkt die Verbrennungswärme gleich 257890$^c$ geben; die beiden Werthe sind fast gleich gross.

c. **Methylamin aus Methylnitrat und aus Chlorpikrin dargestellt.** Die Analyse dieser beiden Präparate gab folgende Werthe,

| dargestellt aus | $p$ | $q$ | $N$ | $r$ | $x$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Methylnitrat: | 0,4058 | 43,87 | 3139 | 29,035 | Grm. 0,1633 |
| Chlorpikrin: | 0,5370 | 57,37 | 3139 | 29,382 | „ 0,1307 |

Mit dem erstgenannten Körper ist der Versuch No. 2601 durchgeführt, mit dem letztgenannten der Versuch No. 2602.

Die hiermit angestellten calorimetrischen Versuche werden wie die letztbesprochenen berechnet:

| No. | $T$ | $t_1$ | $t_2$ | $g$ | $\alpha$ | $k_1$ | $R_1$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 0 | Min. | Gramm | Liter | |
| 2601 | 18,7 | 17,013 | 19,971 | 8 | 1,4195 | 2,80 | 271320$^c$ |
| 2602 | 18,2 | 16,325 | 20,019 | 10 | 1,7860 | 3,50 | 269640 |

Wird von der Verbrennungswärme diejenige des vorhandenen Ammoniaks abgezogen, so findet man für diejenige des reinen Methylamins,

dargestellt aus { Methylnitrat: 271320$^c$ — 0,1633 . 90650$^c$ = 256520$^c$
Chlorpikrin: 269640 — 0,1317 . 90650 = 257700 .

Die Zusammenstellung der aus den verschiedenen Präparaten abgeleiteten Verbrennungswärme des Methylamins, nämlich:

| Darstellung | Zusammensetzung | Totale Verbrennungswärme | Verbrennungswärme des Methylamins |
|---|---|---|---|
| unbekannt | $CH_5N + 0,076\ NH_3$ | 267820$^c$ | 260930$^c$ |
| aus Acetamid | { + 0,205 | 277140 | 258560 |
| | { + 0,000 | 257890 | 257890 |
| aus Methylnitrat | + 0,163 | 271320 | 256520 |
| aus Chlorpikrin | 0,132 | 269640 | 257700 |

zeigt, dass die Werthe sehr nahe aneinander liegen, so dass man keine constitutionelle Verschiedenheit des Methylamins je nach der Darstellungsweise annehmen darf. Der Mittelwerth beträgt 258320c und fällt ganz mit dem für das aus Acetamid dargestellte Amin, 258225c, zusammen. Wir setzen demnach

$$f.\,CH_5N = 258320^c,$$

und dann wird die Bildungswärme des Methylamins

$$(C, H^5, N) = \begin{cases} 9540^c \text{ bei constantem Druck,} \\ 8380 \text{ bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

---

## 5. Dimethylamin, $C_2H_7N$.

Die Elementar-Analyse des benutzten gasförmigen Dimethylamins gab

| Kohlensäure | Wasser | Formel |
|---|---|---|
| 1,9982 Grm. | 1,7942 Grm. | $C_2H_{7,076}N$. |

Nimmt man den Ueberschuss an Wasserstoff als in Ammoniak enthalten an, so wird die Zusammensetzung des Präparats $C_2H_7N + 0,0253\,NH_3$. Für die Berechnung der calorimetrischen Versuche gilt die Formel

$$R_1 = (t_2 - t_1 + \varphi)\frac{2957,4\,.\,88}{\alpha} + \frac{40,2\,k_1\,t_c}{\alpha} - \tfrac{5}{4}\,l_c$$

$$\varphi = 0,0026\,g\left(\frac{t_1 + t_2}{2} + 0,55 - T\right).$$

| No. | $T$ | $t_1$ | $t_2$ | $g$ | $\alpha$ | $k_1$ | $R_1$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 0 | Min. | Gramm | Liter | |
| 2603 | 18,9 | 16,508 | 20,210 | 17 | 2,2863 | 4,30 | 422600c |
| 2604 | 18,7 | 16,460 | 19,784 | 15 | 2,0551 | 3,80 | 421760 |
| 2605 | 18,6 | 16,371 | 19,763 | 15 | 2,0886 | 3,95 | 423880 |

Der Mittelwerth ist 422750c, und aus demselben folgt für ammoniakfreies Amin eine um 0,0253 . 90650c geringere Verbrennungswärme oder

$$f.\,C_2H_7N = 420460^c;$$

hieraus ergiebt sich die Bildungswärme des Dimethylamins

$$(C^2, H^7, N) = \begin{cases} 12720^c \text{ bei constantem Druck,} \\ 10980 \text{ bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

---

## 6. Trimethylamin, $C_3H_9N$.

Trimethylamin lässt sich leicht rein und ammoniakfrei darstellen. Ich habe zwei Präparate calorimetrisch untersucht, das erste im Jahre 1881, das zweite drei Jahre später. Für die erste Untersuchung, welche die Versuche No. 2606—2608 umfassen, gilt die Formel

$$\varphi = 0{,}0026\,g\left(\frac{t_1 + t_2}{2} + 0{,}55 - T\right);$$

für die letzte Untersuchung, die Versuche No. 2609—2610 umfassend,

$$\varphi = 0{,}003\,g\left(\frac{t_1 + t_2}{2} - T\right);$$

für alle Versuche ist die Hauptformel

$$R = (t_2 - t_1 + \varphi)\frac{2957{,}4 \,.\, 132}{a} + \frac{60{,}3\,k_1\,t_c}{a} - \tfrac{3}{4}l_c.$$

Das gasförmige Amin wurde im Quecksilbercalorimeter mit trockner atmosphärischer Luft gemischt, um russfrei verbrennen zu können.

| No. | $T$ | $t_1$ | $t_2$ | $g$ | $a$ | $k_1$ | $R$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 0 | Min. | Gramm | Liter | |
| 2606 | 19,0 | 16,498 | 21,024 | 19,0 | 3,0310 | 4,8 | 585370$^c$ |
| 2607 | 19,1 | 17,617 | 20,048 | 8,7 | 1,6409 | 2,4 | 581290 |
| 2608 | 19,2 | 16,901 | 20,828 | 14,5 | 2,6422 | 3,7 | 582640 |
| 2609 | 19,4 | 17,553 | 20,992 | 9,0 | 2,3026 | 2,7 | 583840 |
| 2610 | 19,3 | 17,307 | 21,424 | 10,0 | 2,7757 | 3,4 | 580500 |

Der Mittelwerth der ersten Versuchsreihe ist 583100°, derjenige der letzten 582170°, und ich setze also die Verbrennungswärme des Trimethylamins

$$f. C_3 H_9 N = 582630^c,$$

und wird dann die Bildungswärme desselben

$$(C^3, H^9, N) = \begin{cases} 15870^c \text{ bei constantem Druck,} \\ 13550 \text{ bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

---

## 7. Aethylamin, $C_2 H_7 N$.

Das Moleculargewicht des Aethylamins ist 45,0; die Analyse des Amins in der für Methylamin beschriebenen Art zeigte ein Aequivalentgewicht von 45,348; man konnte also die Anwesenheit eines fremden indifferenten Körpers annehmen. Eine ähnliche Abweichung zeigte aber auch das Diäthylamin und das Triäthylamin trotz möglichster Sorgfalt. Es ist demnach wohl möglich, dass das um ½—1 Procent höhere Aequivalentgewicht darin begründet sein könne, dass ein Molecül der Basis nicht genau die saure Reaction von einem Molecül Chlorwasserstoff aufzuheben im Stande ist. Jedenfalls kann der geringe Unterschied keinen wesentlichen Einfluss auf die Verbrennungswärme ausüben, weil die gebildete Menge Kohlensäure wie gewöhnlich als Grundlage für die Berechnung benutzt wird. Wollte man z. B. voraussetzen, dass das höhere Aequivalentgewicht von einer geringen Menge Alkoholdampf herrühre, so würde die Verbrennungswärme um 560° höher ausfallen, als bei der unmittelbaren Berechnung; wäre dagegen Diäthylamin die Ursache der Vermehrung des Aequivalentgewichts, so würde der Unterschied 860° betragen; die Abweichung ist jedenfalls gering. Das Aethylamin wurde mit etwas atmosphärischer Luft vergast und als Gas verbrannt; die Verbrennungswärme wird aus der folgenden Formel berechnet

$$R = (t_2 - t_1 + \varphi)\frac{2957,4 . 88}{\alpha} + \frac{40,2\, k_1\, t_c}{\alpha} - \tfrac{5}{4}\, l_c,$$

$$\varphi = 0,0026\, g\left(\frac{t_1 + t_2}{2} + 0,55 - T\right).$$

| No. | $T$ | $t_1$ | $t_2$ | $g$ | $\alpha$ | $k_1$ | $R$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 0 | Min. | Gramm | Liter | |
| 2611 | 19,4 | 17,636 | 20,312 | 16 | 1,6836 | 3,35 | 415700$^c$ |
| 2612 | 19,5 | 18,131 | 21,421 | 11 | 2,0794 | 3,00 | 415620 |
| 2613 | 19,6 | 17,984 | 20,865 | 12 | 1,8218 | 2,90 | 414150 |
| 2614 | 19,6 | 17,806 | 21,167 | 12 | 2,1096 | 3,00 | 417190 |

Die Verbrennungswärme des Aethylamins ist demnach

$$f.\,C_2\,H_7\,N = 415670^c$$

und die Bildungswärme desselben

$$(C^2, H^7, N) = \begin{cases} 17510^c \text{ bei constantem Druck,} \\ 15770 \text{ bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

---

### 8. Diäthylamin, $C_4\,H_{11}\,N$.

Das Diäthylamin war aus Nitrosodiäthylin dargestellt, und siedete constant bei 56,1$^0$ (corr.) und 770,5 Mm. Druck. Das Neutralisationsäquivalent war 73,69 anstatt 73,0, wie schon oben besprochen. Die Verbindung wurde im Universalbrenner vergast; die Menge der hierzu benutzten Luft ist in der Tabelle mit $k_2$ angegeben; die durch diese Gasmenge zugeführte Wärmemenge wird in gewöhnlicher Weise berechnet (vgl. Seite 36). Im vorliegenden Falle ist die Grösse derselben oder $\psi$ der Formel nur sehr gering, durchschnittlich 100$^c$ auf ein Molecül des Körpers. Die Temperaturerniederung $z$ der Dämpfe folgt aus der Formel (11) Seite 34,

$$z = \frac{48{,}8}{0{,}88 + \frac{\alpha}{a\,k_2}}$$

und beträgt in den folgenden Versuchen etwa 14$^0$, so dass die Temperatur der Dämpfe vor der Verbrennung 42$^0$ wird.

Das Resultat der calorimetrischen Versuche folgt aus den Formeln

$$R_1 = (t_2 - t + \varphi)\frac{2957{,}4\,.\,176}{\alpha} + \frac{80{,}4\,(k_1 + k_2)\,t_c}{\alpha} - \tfrac{9}{4}\,l_c - \psi$$

$$\varphi = 0{,}003\,g\left(\frac{t_1 + t_2}{2} - T\right).$$

| No. | $T$ | $t_1$ | $t_2$ | $g$ | $\alpha$ | $k_1$ | $k_2$ | $R_1$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 0 | Min. | Gramm | Liter | Liter | |
| 2615 | 18,6 | 16,562 | 20,752 | 12 | 2,9730 | 4,00 | 0,28 | 736340c |
| 2616 | 18,6 | 16,441 | 20,485 | 11 | 2,8736 | 3,75 | 0,23 | 733410 |
| 2617 | 18,6 | 16,667 | 20,628 | 10 | 2,8074 | 3,90 | 0,23 | 736180 |

Der Mittelwerth 735310$^c$ gilt also für die Temperatur 42$^0$ des Dampfes; man kann die Molecularwärme desselben gleich 33,6$^c$ setzen, und wird die Verbrennungswärme des Dampfes beim Siedepunkt um 14 × 33,6$^c$ höher, und diejenige des ideellen gasförmigen Diäthylamins bei 18$^0$ um 24 × 33,6$^c$ geringer ausfallen, oder

$$f.\,C_4\,H_{11}\,N = \begin{cases} 735780^c \text{ für Dampf beim Siedepunkt,} \\ 734500 \text{ für Dampf bei } 18^0. \end{cases}$$

Die Bildungswärme wird dann bei 18$^0$

$$(C^4, H^{11}, N) = \begin{cases} 29320^c \text{ bei constantem Druck,} \\ 26420 \text{ bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

---

## 9. Triäthylamin, $C_6\,H_{15}\,N$.

Die Versuche mit Triäthylamin wurden wie die vorhergehenden durchgeführt. Der Siedepunkt war 89,3 (corr.) bei 763,5 Mm.; durch Mischung der Dämpfe mit Luft vom Volumen $k_2$ wurde die Temperatur derselben beim Eintritt in das Calorimeter etwa auf 65,5$^0$ erniedrigt. Für die Berechnung der Versuche ist die Formel

$$R_1 = (t_2 - t_1 + \varphi)\frac{2957{,}4\,.\,264}{\alpha} + \frac{120{,}6\,(k_1 + k_2)\,t_c}{\alpha} - \tfrac{13}{4}\,l_c - \psi$$

zu benutzen; $\varphi$ hat denselben Werth wie in den letzten Versuchen.

| No. | $T$ | $t_1$ | $t_2$ | $g$ | $\alpha$ | $k_1$ | $k_2$ | $R_1$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 0 | Min. | Gramm | Liter | Liter | |
| 2618 | 18,7 | 16,487 | 20,941 | 13 | 3,3108 | 4,35 | 0,48 | 1,052470$^c$ |
| 2619 | 18,7 | 16,506 | 20,756 | 12 | 3,1451 | 4,00 | 0,45 | 1,056310 |
| 2620 | 18,8 | 16,588 | 21,197 | 13 | 3,4160 | 4,45 | 0,46 | 1,054850 |

Der Mittelwerth 1,054540$^c$ gilt für die Temperatur 65,5°; für den Siedepunkt und für 18° findet man die Verbrennungswärme wie oben, indem man die Molecularwärme des dampfförmigen Körpers gleich 46$^c$ setzt. Man erhält dann

$$f.\, C_6 H_{15} N = \begin{cases} 1{,}055640^c \text{ für Dampf beim Siedepunkt,} \\ 1{,}052380 \text{ für Dampf bei } 18^0, \end{cases}$$

und daraus folgt die Bildungswärme des Triäthylamins als Dampf bei 18°

$$(C^6, H^{15}, N) = \begin{cases} 42080^c \text{ bei constantem Druck,} \\ 38020 \text{ bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

---

## 10. Propylamin, $C_3 H_9 N$.

Das Propylamin war primäres Amin mit dem Siedepunkt 50,0°; es wurde ohne Beimischung von Luft zu Dampf im Universalbrenner verflüchtigt. Die calorimetrischen Versuche geben demnach direkt die Verbrennungswärme des Dampfes beim Siedepunkt. Zur Berechnung dienen die Formeln

$$R = (t_2 - t_1 + \varphi)\, \frac{2957{,}4 \,.\, 132}{\alpha} + \frac{60{,}3\, k_1\, t_c}{\alpha} - \tfrac{7}{4}\, l_c.$$

$$\varphi = 0{,}0026\, g \left(\frac{t_1 + t_2}{2} + 0{,}55 - T\right).$$

| No. | $T$ | $t_1$ | $t_2$ | $g$ | $\alpha$ | $k_1$ | $R$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 0 | Min. | Gramm | Liter | |
| 2621 | 19,0 | 17,304 | 20,678 | 15 | 2,3040 | 3,40 | 576560$^c$ |
| 2622 | 19,5 | 17,415 | 21,442 | 16 | 2,7450 | 3,85 | 576860 |
| 2623 | 19,6 | 17,754 | 21,480 | 13 | 2,5398 | 3,30 | 576440 |

Der Mittelwerth giebt die Verbrennungswärme beim Siedepunkt; wird die Molecularwärme des Dampfes gleich 27,4 gesetzt, so folgt

$$f.C_3H_9N = \begin{cases} 576620^c \text{ für Dampf beim Siedepunkt,} \\ 575740 \text{ für Dampf bei } 18^0, \end{cases}$$

und für die Bildungswärme des Propylamins erhält man

$$(C^3, H^9, N) = \begin{cases} 22760^c \text{ bei constantem Druck,} \\ 20420 \text{ bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

---

## 11. Isobutylamin, $C_4H_{11}N$.

Das benutzte Präparat hatte den Siedepunkt 66,5—67,0° (corr.) bei 757 Mm. Druck; in der Titriranalyse zeigte dasselbe wie die übrigen Amine ein etwas grösseres Aequivalentgewicht als dem Moleculargewicht entspricht, nämlich 74,0 anstatt 73,0. Es wurde wie gewöhnlich im Universalbrenner durch Luft vergast. Der Wasserwerth des Calorimeters war 2957,4 Gramm; ferner ist

$$\varphi = 0{,}003 \, . \, g \left( \frac{t_1 + t_2}{2} - T \right),$$

und die Berechnung folgt aus der Formel 14.

| No. | $T$ | $t_1$ | $t_2$ | $g$ | $a$ | $k_1$ | $k_2$ | $R_1$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 0 | Min. | Gramm | Liter | Liter | |
| 2624 | 18,1 | 15,905 | 20,366 | 11 | 3,2039 | 3,65 | 0,36 | 725950^c |
| | 18,1 | 15,894 | 20,376 | 11 | 3,2191 | 3,65 | 0,36 | 725930 |
| | 18,0 | 16,009 | 20,060 | 10 | 2,9029 | 3,15 | 0,35 | 727469 |

Für die Temperatur des Dampfes giebt die Berechnung 50,5°, und für dieselbe gilt der Mittelwerth 726640°. Wird nun die Molecularwärme des Dampfes gleich 33,6° gesetzt, so folgt für die Verbrennungswärme

$$f.C_4H_{11}N = \begin{cases} 726990^c \text{ für Dampf beim Siedepunkt.} \\ 725360 \text{ für Dampf bei } 18^0. \end{cases}$$

ie Bildungswärme des Isobutylamins als Dampf bei 18°
lann

$$(C^4, H^{11}, N) = \begin{cases} 38460^c \text{ bei constantem Druck,} \\ 35560 \text{ bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

---

## 12. Amylamin, $C_5 H_{13} N$.

is Amin hatte den Siedepunkt 96,4° (corr.) bei 767 Mm.;
mnach primäres Amin. Die Verbrennung wurde so wie
Diäthylamin beschrieben ist durchgeführt; also indem
mpf mit Luft gemischt wurde. Die Temperatur desselben
im Eintritt im Calorimeter durchschnittlich 66,4°; $\varphi$ hat
en Werth wie dort; für $R_1$ hat man hier

$$= (t_2 - t_1 + \varphi)\frac{2957,4 . 220}{\alpha} + \frac{100,5\,(k_1 + k_2)\,t_c}{\alpha} - \tfrac{11}{4}\,l_c - \psi$$

| $T$ | $t_1$ | $t_2$ | $g$ | $\alpha$ | $k_1$ | $k_2$ | $R_1$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ° | ° | ° | Min. | Gramm | Liter | Liter | |
| 18,7 | 16,482 | 21,027 | 11 | 3,3233 | 3,65 | 1,02 | 891620^c |
| 18,7 | 16,415 | 21,552 | 15 | 3,7511 | 4,90 | 0,85 | 893400 |

e Molecularwärme des Dampfes setze ich gleich 39,9^c,
glich wird die Verbrennungswärme

$$C_5 H_{13} N = \begin{cases} 893710^c \text{ für Dampf beim Siedepunkt,} \\ 890580 \text{ für Dampf bei } 18^0, \end{cases}$$

Bildungswärme des Amylamins wird alsdann

$$(C^5, H^{13}, N) = \begin{cases} 38580^c \text{ bei constantem Druck,} \\ 35080 \text{ bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

---

## 13. Allylamin, $C_3 H_7 N$.

vei Präparate habe ich untersucht; das erste war aus der
von Kahlbaum bezogen und zeigte nach der Rectification

den Siedepunkt 53,3° bei 763 Mm.; da die Verbrennungswärme desselben ein von derjenigen der andern Amine etwas abweichendes Resultat gab, so stellte ich selbst ein anderes Präparat dar, nach der Methode Hofmann's aus Allylsenföl und concentrirter Schwefelsäure; dasselbe zeigte fast denselben Siedepunkt 53,4° bei 763 Mm. und hatte auch die nämliche Verbrennungswärme wie das erste Präparat. Die quantitative Analyse des letzten Präparates gab

| Kohlensäure. | Wasser. | Formel. |
|---|---|---|
| 1,5315 Grm. | 0,7240 Grm. | $C_3 H_{6,94} N$. |

und bei der Titrirung wurde das Neutralisationsäquivalent gleich 57,7 gefunden, während das Moleculargewicht 57,0 ist. Möglicherweise enthält der Körper eine Spur von Di- oder Triamin, wodurch der Wasserstoffgehalt erniedrigt und das Neutralisationsäquivalent erhöht wird; ein wesentlicher Einfluss auf die Verbrennungswärme kann dadurch aber nicht entstehen.

Der Dampf des Amins wurde, wie vorher besprochen, mit Luft verdünnt; die Temperatur des in das Calorimeter eintretenden Dampfes ist der Berechnung zufolge 35°.

| No. | $T$ | $t_1$ | $t_2$ | $g$ | $a$ | $k_1$ | $k_2$ | $R_1$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 0 | Min. | Gramm | Liter | Liter | |
| 2626 | 18,6 | 16,763 | 20,918 | 12 | 3,0618 | 4,00 | 0,54 | 532130$^c$ |
| 2627 | 18,5 | 16,522 | 20,692 | 12 | 3,0723 | 3,90 | 0,50 | 531610 |
| 2628 | 18,4 | 16,411 | 20,544 | 12 | 3,0497 | 4,52 | 0,52 | 530450 |
| 2629 | 18,4 | 16,930 | 21,033 | 12 | 3,0257 | 4,10 | 0,68 | 532500 |

Die Berechnung der Versuche geschieht nach den Formeln

$$R_1 = (t_2 - t_1 + \varphi)\frac{2957{,}4 \,.\, 132}{a} + \frac{60{,}3\,(k_1 + k_2)\,t_c}{a} - \tfrac{8}{3}\,l_c - \psi;$$

$$\varphi = 0{,}003 \,.\, g\left(\frac{t_1 + t_2}{2} - T\right).$$

Die beiden ersten Versuche wurden mit dem ersten, die beiden letzten mit dem zweiten Präparat ausgeführt; das Resultat bleibt dasselbe. Wenn wir die Molecularwärme des Dampfes

gleich 23$^c$ setzen, so wird die Verbrennungswärme des Allylamins

$$f.C_3H_7N = \begin{cases} 532080^c \text{ für Dampf beim Siedepunkt,} \\ 531280 \text{ für Dampf bei } 18^0, \end{cases}$$

und man findet dann für die Bildungswärme des Allylamins als Dampf bei 18$^0$

$$(C^3, H^7, N) = \begin{cases} -1140^c \text{ bei constantem Druck,} \\ -2880 \text{ bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

---

## 14. Anilin, $C_6H_7N$.

Das untersuchte Anilin siedete bei 757 Mm. Druck und 183,4$^0$ (corr.); es wurde wie die übrigen Amine mit hohem Siedepunkt oder grossem Kohlenstoffgehalt im Universalbrenner unter Mitwirkung eines Luftstromes in Dampf verwandelt. Der Luftstrom wird so geregelt, dass der Dampf mit schwach leuchtender Flamme brennt; in den Versuchen mit Anilin, wie in anderen stark kohlenstoffhaltigen Körpern enthielt die zur Vergasung benutzte Luft 40—50 Procent Sauerstoff. Die Verbrennungswärme folgt aus der Formel

$$R_1 = (t_2 - t_1 + \varphi)\frac{2957{,}4 . 264}{\alpha} + \frac{120{,}6(k_1 + k_2)t_c}{\alpha} - \tfrac{5}{4}l_c - \psi$$

$$\varphi = 0{,}003\,g\left(\frac{t_1 + t_2}{2} - T\right).$$

| No. | $T$ | $t_1$ | $t_2$ | $g$ | $\alpha$ | $k_1$ | $k_2$ | $R_1$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 0 | Min. | Gramm | Liter | Liter | |
| 2630 | 19,3 | 17,305 | 19,790 | 9 | 2,2824 | 2,4 | 1,40 | 842220$^c$ |
| 2631 | 19,4 | 17,628 | 21,139 | 11 | 3,2552 | 2,7 | 1,53 | 841300 |
| 2632 | 19,5 | 17,585 | 21,325 | 11,5 | 3,4634 | 3,0 | 1,59 | 842170 |

Nach den Seite 35 entwickelten Principien berechnet, wird die Temperatur des verbrannten Dampfes resp. 112, 116 und 119$^0$, durchschnittlich 116$^0$.

Der Mittelwerth 841900$^c$ gilt dann für den Dampf bei

116°; setzen wir nun die Molecularwärme desselben gleic
so finden wir für die Verbrennungswärme des Anilinda
bei dem Siedepunkt und bei 18°

$$f.\,C_6\,H_7\,N = \begin{cases} 844240^c \text{ für Dampf beim Siedepunkt,} \\ 838470 \text{ für Dampf bei } 18.^0 \end{cases}$$

Die Bildungswärme des Anilindampfes bei 18° wird dann

$$(C^6, H^7, N) = \begin{cases} -\,17450^c \text{ bei constantem Druck,} \\ -\,19190 \text{ bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

---

## 15. Pyridin, $C_5\,H_5\,N$.

Der Siedepunkt des Pyridins wurde bei 762,0 Mm. ]
gleich 116,2° gefunden. Die Verbrennung wurde wie
Anilin durchgeführt; aus der zur Verdampfung benutzten
menge folgt (vgl. Seite 35) eine Temperatur von 71° fü
ersten Versuch und 74° für die übrigen als diejenige T
ratur, mit welcher der Dampf in das Calorimeter tritt.
Berechnung geschieht nach der Formel

$$R_1 = (t_2 - t_1 + \varphi)\frac{2957{,}4\,.\,220}{\alpha} + \frac{100{,}0\,(k_1 + k_2)\,t_c}{\alpha} - \tfrac{3}{4}\,l_c -$$

$$\varphi = 0{,}003\,g\left(\frac{t_1 + t_2}{2} - T\right).$$

| No. | $T$ | $t_1$ | $t_2$ | $g$ | $\alpha$ | $k_1$ | $k_2$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 0 | Min. | Gramm | Liter | Liter | |
| 2633 | 19,0 | 17,349 | 20,708 | 14 | 3,2387 | 3,35 | 1,56 | 67 |
| 2634 | 18,9 | 17,369 | 20,377 | 11 | 2,9005 | 2,75 | 1,22 | 67 |
| 2635 | 19,0 | 17,340 | 20,579 | 12 | 3,1114 | 3,10 | 1,33 | 67 |
| 2636 | 19,0 | 17,236 | 20,900 | 13 | 3,5289 | 3,35 | 1,46 | 67 |

Aus dem Mittelwerth 676670° bei 73° und einer Mole
wärme des Dampfes gleich 29° berechnet man die Ver
nungswärme

$$f.\,C_5\,H_5\,N = \begin{cases} 677920^c \text{ für Dampf beim Siedepunkt,} \\ 675070 \text{ für Dampf bei } 18^0, \end{cases}$$

und die Bildungswärme des Dampfes bei 18°

$$(C^5, H^5, N) = \begin{cases} -19370^c \text{ bei constantem Druck,} \\ -20530 \text{ bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

---

## 16. Piperidin, $C_5 H_{11} N$.

Der Siedepunkt des Piperidins wurde zu 105,6° (corr.) bei 760,3 Mm. Druck bestimmt. Auch hier wurde der Dampf vor der Verbrennung mit Luft verdünnt, wodurch die Dampfbildung bei einer Temperatur von 80° stattfand. Die Versuche wurden übrigens ganz wie die eben besprochenen durchgeführt.

| No. | $T$ | $t_1$ | $t_2$ | $g$ | $\alpha$ | $k_1$ | $k_2$ | $R_1$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 0 | Min. | Gramm | Liter | Liter | |
| 2637 | 19,5 | 17,551 | 21,359 | 11 | 2,9746 | 3,8 | 0,6 | 834130$^c$ |
| 2638 | 19,5 | 17,418 | 21,642 | 11 | 3,2946 | 3,8 | 0,6 | 835860 |
| 2639 | 19,1 | 17,052 | 20,987 | 11 | 3,0625 | 3,8 | 0,6 | 836680 |
| 2640 | 19,2 | 16,989 | 21,665 | 13 | 3,6380 | 4,4 | 0,7 | 837920 |

Die Wärmetönung ist nach den Formeln

$$R_1 = (t_2 - t_1 + \varphi)\frac{2957{,}4 \cdot 220}{\alpha} + \frac{100{,}5\,(k_1 + k_2)\,t_c}{\alpha} - \tfrac{9}{4}\,l_c - \psi$$

$$\varphi = 0{,}003\,g\left(\frac{t_1 + t_2}{2} - T\right)$$

berechnet. Der Mittelwerth 836150$^c$ gilt für die genannte Temperatur des Dampfes vor der Verbrennung. Wenn man die Molecularwärme desselben gleich 38$^c$ setzt, so wird die Verbrennungswärme des Piperidins

$$f.C_5 H_{11} N = \begin{cases} 837120^c \text{ für Dampf beim Siedepunkt,} \\ 833790 \text{ für Dampf bei } 18^0, \end{cases}$$

und für die Bildungswärme findet man dann

$$(C^5, H^{11}, N) = \begin{cases} 26990^c \text{ bei constantem Druck,} \\ 24090 \text{ bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

---

## V.

# Sauerstoffverbindungen der Alkoholradicale; einfache und gemischte Aether, Acetale.

### 1. Dimethyläther, $CH_3 . O . CH_3$.

Dimethyläther wurde in gewöhnlicher Art aus Methylalkohol und Schwefelsäure dargestellt und von concentrirter Schwefelsäure absorbirt; alsdann durch Wasser ausgetrieben, gewaschen und getrocknet, im Quecksilbergasometer aufgenommen und als Gas verbrannt.

Der Wasserwerth des Calorimeters war hier 1953,5 Grm., und die Versuche werden nach den folgenden Formeln berechnet:

$$R = (t_2 - t_1 + \varphi) \frac{1953,5 . 88}{a} + \frac{40,2\, k_1\, t_c}{a} - l_c$$

$$\varphi = 0,0024\, g \left(\frac{t_1 + t_2}{2} + 0,36 - T\right).$$

| No. | $T$ | $t_1$ | $t_2$ | $g$ | $a$ | $k_1$ | $R$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 0 | Min. | Gramm | Liter | |
| 2641 | 18,9 | 17,480 | 20,490 | 9 | 1,4919 | 2,2 | 349090c |
| 2642 | 19,1 | 17,410 | 20,686 | 9 | 1,6156 | 2,7 | 350410 |
| 2643 | 18,8 | 17,055 | 20,385 | 10 | 1,6491 | 2,1 | 348720 |
| 2644 | 19,1 | 16,700 | 21,705 | 16 | 2,4768 | 2,4 | 349210 |
| 2645 | 20,0 | 17,715 | 22,247 | 13 | 2,2398 | 2,7 | 349760 |
| 2646 | 17,8 | 16,195 | 19,452 | 6 | 1,6018 | 1,4 | 350880 |
| 2647 | 17,7 | 16,305 | 18,977 | 5 | 1,3238 | 1,5 | 348360 |
| 2648 | 17,9 | 16,220 | 19,420 | 6 | 1,5836 | 1,6 | 348620 |

Der Mittelwerth dieser acht Versuche, 349380c, ist die Verbrennungswärme des Gases bei 18,7°. Wenn nun die Molecularwärme des Dimethyläthers gleich 23c gesetzt wird, so folgt für die Verbrennungswärme bei 18°

$$f. C_2 H_6 O = 349360^c \text{ für Gas bei } 18^0$$

und für die Bildungswärme

$$(C^2, H^6, O) = \begin{cases} 49640^c \text{ bei constantem Druck,} \\ 48190 \text{ bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

---

## 2. Methyläthyläther, $CH_3 . O . C_2 H_5$.

Methyläthyläther wurde aus Natrium-Methylalkoholat und Jodäthyl dargestellt, gewaschen, getrocknet, in einer stark abgekühlten U-förmigen Röhre condensirt und rectificirt; alsdann in den Quecksilbergasometer übergeführt und als Gas verbrannt. Da der Wasserwerth des Calorimeters hier 2957,4 Grm. beträgt, wird

$$R = (t_2 - t_1 + \varphi)\frac{2957{,}4 . 132}{a} + \frac{60{,}3\, k_1\, t_c}{a} - \tfrac{6}{4} l_c$$

$$\varphi = 0{,}003\left(\frac{t_1 + t_2}{2} - T\right).$$

| No. | $T$ | $t_1$ | $t_2$ | $g$ | $a$ | $k_1$ | $R$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 0 | Min. | Gramm | Liter | |
| 2649 | 18,9 | 16,880 | 20,900 | 12 | 3,1121 | 3,95 | 505420^c |
| 2650 | 18,7 | 16,755 | 20,674 | 13 | 3,0296 | 4,35 | 506310 |

Man erhält also für die Verbrennungswärme des gasförmigen Methyläthyläthers

$$f. C_3 H_8 O = 505870^c \text{ für Gas bei } 18^c,$$

und für die Bildungswärme desselben

$$(C^3, H^8, O) = \begin{cases} 58450^c \text{ bei constantem Druck,} \\ 56420 \text{ bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

---

## 3. Diäthyläther, $C_2 H_5 . O . C_2 H_5$.

Das für die Verbrennungsversuche benutzte Diäthyläther wurde zur Entfernung von Alkohol mit Natrium behandelt und alsdann rectificirt. In der ersten Gruppe von Versuchen, welche im Jahre 1880 ausgeführt ist, wurde Aetherdampf mit atmosphärischer Luft verdünnt in den Quecksilbergasometer

gebracht und dann als Gas verbrannt. Die Versuche wurden nach der Formel

$$R = (t_2 - t_1 + \varphi)\frac{1953,5 \,.\, 176}{\alpha} + \frac{80,4\, k_1\, t_c}{\alpha} - 2\, l_c$$

$$\varphi = 0,0029\, g\left(\frac{t_1 + t_2}{2} + 0,36 - T\right)$$

berechnet.

| No. | $T$ | $t_1$ | $t_2$ | $g$ | $\alpha$ | $k_1$ | $R$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 0 | Min. | Gramm | Liter | |
| 2651 | 19,5 | 18,072 | 21,282 | 15 | 1,6858 | 4,60 | 662420c |
| 2652 | 19,4 | 18,758 | 20,294 | 7 | 0,8086 | 1,60 | 659880 |
| 2653 | 20,1 | 19,650 | 21,974 | 9 | 1,2264 | 1,90 | 660020 |
| 2654 | 19,5 | 17,751 | 21,268 | 7 | 1,8448 | 2,50 | 658550 |
| 2655 | 18,8 | 17,663 | 20,107 | 7 | 1,2767 | 2,10 | 662600 |
| 2656 | 19,1 | 17,535 | 20,888 | 9 | 1,7610 | 2,95 | 659200 |
| 2657 | 19,2 | 17,690 | 21,128 | 9 | 1,8076 | 3,10 | 659000 |
| 2658 | 20,2 | 17,597 | 22,689 | 12 | 2,6693 | 3,80 | 659050 |
| 2659 | 20,2 | 17,657 | 22,622 | 12,2 | 2,5987 | 3,95 | 660200 |
| 2660 | 19,8 | 17,109 | 21,474 | 11,5 | 2,2811 | 4,05 | 660160 |
| 2661 | 19,1 | 16,961 | 21,172 | 12 | 2,2103 | 3,95 | 659160 |

Der Mittelwerth dieser elf Versuche ist 660020c und giebt die Verbrennungswärme des Diäthyläthers als Dampf bei etwa 19,5°. Die Zahlenwerthe dieser zu verschiedenen Zeiten im Laufe des Jahres 1880 gemachten Versuche geben einen bemerkenswerthen Einblick in die Constanz der Resultate. Zwei Jahre später wiederholte ich diese Untersuchung mit der Abänderung, dass ein Calorimeter mit 2957,4 Grm. Wasserwerth benutzt wurde, und dass das zu verbrennende Diäthyläther durch einen Luftstrom vergast und sogleich im Calorimeter verbrannt wurde ohne erst in den Gasometer übergeführt gewesen zu sein. Das Resultat war folgendes:

| No. | $T$ | $t_1$ | $t_2$ | $g$ | $\alpha$ | $k_1$ | $k_2$ | $R$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 0 | Min. | Gramm | Liter | Liter | |
| 2662 | 19,1 | 16,670 | 20,580 | 16 | 3,1014 | 3,9 | 0,5 | 658440c |
| 2663 | 19,0 | 16,412 | 20,286 | 13 | 3,0662 | 4,0 | 0,4 | 658800 |

Die Berechnungsformeln sind:

$$R = (t_2 - t_1 + \varphi)\frac{2957{,}4 \,.\, 176}{\alpha} + \frac{80{,}4\,(k_1 + k_2)\,t_c}{\alpha} - 2\,l_c - \psi$$

$$\varphi = 0{,}0026\,g\left(\frac{t_1 + t_2}{2} + 0{,}55 - T\right).$$

Eine dritte Gruppe von Versuchen habe ich im Jahre
4 angestellt, wesentlich um die Unveränderlichkeit in den
ultaten der zu verschiedenen Zeiten und unter abgeänderten
suchsbedingungen durchgeführten Versuche darzuthun. In
neuen Versuchen wurde der Universalbrenner zur Ver-
htigung des Aethers benutzt. Die Formel für die Berech-
ig ist in diesem Falle

$$R_1 = (t_2 - t_1 + \varphi)\frac{2957{,}4 \,.\, 176}{\alpha} + \frac{80{,}4\,(k_1 + k_2)\,t_c}{\alpha} - 2\,l_c - \psi$$

$$\varphi = 0{,}003\left(\frac{t_1 + t_2}{2} - T\right).$$

| No. | $T$ | $t_1$ | $t_2$ | $g$ | $\alpha$ | $k_1$ | $k_2$ | $R_1$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 0 | Min. | Gramm | Liter | Liter | |
| 364 | 18,7 | 16,748 | 20,773 | 15 | 3,1822 | 5,70 | 0,30 | 661310^c |
| 365 | 18,7 | 16,676 | 20,696 | 11 | 3,1832 | 4,15 | 0,25 | 659010 |

Die Temperatur des Dampfes war etwa 22°, d. h. sehr
he dieselbe wie vorher. Die Resultate der drei Versuchs-
hen zeigen grosse Uebereinstimmung, nämlich

660020^c 658620^c 660160^c;

setze deshalb die Verbrennungswärme des Aetherdampfes

$$f.C_4H_{10}O = \begin{cases} 660200^c \text{ für Dampf beim Siedepunkt,} \\ 659600 \text{ für Dampf bei } 18^0; \end{cases}$$

Molecularwärme des Aetherdampfes beträgt nämlich nach
gnault 35,5^c. Für die Bildungswärme des dampfförmigen
äthyläthers bei 18° findet man dann

$$(C^4, H^{10}, O) = \begin{cases} 70040^c \text{ bei constantem Druck,} \\ 67430 \text{ bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

### 4. Dimethylenoxyd (Aethylenoxyd), $CH_2 . O . CH_2$.

Die Verbindung wurde aus Aethylenchlorhydrin und Kalilauge dargestellt, getrocknet und als Gas vom Quecksilbergasbehälter aufgenommen. Die Verbrennungswärme wird aus der folgenden Formel berechnet:

$$R = (t_2 - t_1 + \varphi)\frac{1953{,}5 . 88}{a} + \frac{40{,}2 . k_1 t_c}{a} - \tfrac{1}{2} l_c$$

$$\varphi = 0{,}0029\, g\left(\frac{t_1 + t_2}{2} + 0{,}36 - T\right).$$

| No. | $T$ | $t_1$ | $t_2$ | $g$ | $a$ | $k_1$ | $R$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 0 | Min. | Gramm | Liter | |
| 2666 | 19,6 | 17,293 | 21,766 | 8,5 | 2,4705 | 3,35 | 312670$^c$ |
| 2667 | 19,4 | 17,433 | 21,427 | 8,3 | 2,2078 | 3,15 | 312660 |
| 2668 | 19,6 | 17,528 | 21,556 | 8,5 | 2,2284 | 3,35 | 312330 |

Die Verbrennungswärme des Aethylenoxyds wird dann

$$f . C_2 H_4 O = 312550^c,$$

und die Bildungswärme

$$(C^2, H^4, O) = \begin{cases} 18090^c \text{ bei constantem Druck,} \\ 17220 \text{ bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

---

### 5. Methylallyläther, $CH_3 . O . C_3 H_5$.

Methylallyläther wurde durch Reaction von Jodmethyl auf Natrium-Allylalkoholat dargestellt; der Siedepunkt des gereinigten Products war 43,4$^0$ (corr.) bei 767,5 Mm. Druck. Die Entwicklung des für die Verbrennung nöthigen Dampfes geschah wie gewöhnlich im Universalbrenner unter Mitwirkung eines schwachen Luftstroms, wodurch die Temperatur der Dämpfe auf 22$^0$ herabging. Für die Berechnung der Versuche sind die Formeln

$$R_1 = (t_2 - t_1 + \varphi)\frac{2957{,}4 \,.\, 176}{a} + \frac{80{,}4\,(k_1 + k_2)\,t_c}{a} - \tfrac{6}{4}\,l_c - \psi$$

$$\varphi = 0{,}003\left(\frac{t_1 + t_2}{2} - T\right)$$

anzuwenden.

| No. | $T$ | $t_1$ | $t_2$ | $g$ | $a$ | $k_1$ | $k_2$ | $R_1$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 0 | Min. | Gramm | Liter | Liter | |
| 2669 | 18,4 | 16,302 | 20,466 | 12 | 3,4686 | 4,25 | 0,50 | 626420c |
| 2670 | 18,5 | 16,333 | 20,616 | 11 | 3,5532 | 3,90 | 0,67 | 628860 |
| 2671 | 18,5 | 16,283 | 20,468 | 11 | 3,4816 | 3,90 | 0,67 | 626720 |

Wenn man die Molecularwärme des Dampfes gleich 32c setzt, so wird die Verbrennungswärme des Methylallyläthers

$$f.\,C_4H_8O = \begin{cases} 628010^c & \text{für Dampf beim Siedepunkt,} \\ 627200 & \text{für Dampf bei } 18^0, \end{cases}$$

und die Bildungswärme desselben

$$(C^4, H^8, O) = \begin{cases} 34080^c & \text{bei constantem Druck,} \\ 32050 & \text{bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

---

### 6. Diallyläther, $C_3H_5 . O . C_3H_5$.

In bekannter Weise, durch Zersetzung von Natriumallylalkoholat und Allylbromid, wurde Diallyläther dargestellt; das rectificirte Product siedete constant bei 93,5° (764,5 Mm. Druck), während die Angaben der Handbücher einen um 5—11° niedrigeren Siedepunkt desselben enthalten.

Der Dampf des Diallyläthers muss stark mit sauerstoffreicher Luft gemischt werden um russfrei brennen zu können, was aus den Zahlen in der Spalte $k_2$ hervorgeht; dadurch wird auch die Verdampfungstemperatur stark erniedrigt, so dass der mit Luft gemischte Dampf mit einer Temperatur von etwa 58,5° in das Calorimeter eintritt. Zur Berechnung der Versuche dient die Formel

$$R = (t_2 - t_1 + \varphi)\frac{2957{,}4 \,.\, 264}{\alpha} + \frac{120{,}6\,(k_1 + k_2)\,t_c}{\alpha} - 2\,l_c - \psi;$$

$\varphi$ hat denselben Werth wie oben.

| No. | $T$ | $t_1$ | $t_2$ | $g$ | $\alpha$ | $k_1$ | $k_2$ | $R_1$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 0 | Min. | Gramm | Liter | Liter | |
| 2672 | 22,3 | 20,021 | 24,459 | 13 | 3,8004 | 3,95 | 1,40 | 913700$^c$ |
| 2673 | 22,1 | 19,934 | 24,341 | 12 | 3,7723 | 4,05 | 1,16 | 914740 |
| 2674 | 22,2 | 19,864 | 24,477 | 13 | 3,9686 | 4,40 | 1,25 | 909950 |

Der Mittelwerth, 912800$^c$, entspricht einer Temperatur des Dampfes von 58,5$^0$; setzen wir nun die Molecularwärme desselben gleich 42$^c$, so wird die Verbrennungswärme des Diallyläthers

$$f.\,C_6\,H_{10}\,O = \begin{cases} 914270^c \text{ für Dampf beim Siedepunkt,} \\ 911110 \text{ für Dampf bei } 18^0, \end{cases}$$

und die Bildungswärme

$$(C^6, H^{10}, O) = \begin{cases} 12460^c \text{ bei constantem Druck,} \\ 9850 \text{ bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

---

## 7. Methylpropargyläther, $CH_3 . O . C_3\,H_3$.

Das untersuchte Präparat hatte Herr Professor L. Henry in Louvain dargestellt und mir gütigst zur Verfügung überlassen. Der Siedepunkt desselben war 62—63$^0$. Um den Körper russfrei verbrennen zu können, wurde atmosphärische Luft mit dem Dampfe desselben bei gewöhnlicher Lufttemperatur gesättigt; die Mischung brennt dann mit nur schwach leuchtender Flamme, genährt durch den Sauerstoff des Calorimeters. Die Berechnung der Versuche geschieht nach den Formeln

$$R = (t_2 - t_1 + \varphi)\frac{2957{,}4 \,.\, 176}{a} + \frac{80{,}4\,(k_1 + k_2)\,t_c}{\alpha} - l_c$$

$$\varphi = 0{,}0026\,g\left(\frac{t_1 + t_2}{2} + 0{,}55 - T\right).$$

| No. | $T$ | $t_1$ | $t_2$ | $g$ | $\alpha$ | $k_1$ | $k_2$ | $R$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 0 | Min. | Gramm | Liter | Liter | |
| 2675 | 19,35 | 17,534 | 20,227 | 15 | 2,3368 | 3,2 | 1,9 | 603710$^c$ |
| 2676 | 19,35 | 17,528 | 20,090 | 18 | 2,2208 | 3,6 | 2,3 | 604510 |
| 2677 | 19,35 | 17,593 | 19,987 | 15,3 | 2,0784 | 3,2 | 1,8 | 603260 |

Der Mittelwerth, 603830$^c$, giebt die Verbrennungswärme des Methylpropargyläthers. Schon früher hatte ich diesen Werth für ein anderes Präparat mit dem Siedepunkte 61—62$^0$ durch Verbrennung mit Wasserstoff und Sauerstoff nach der im Band II, Seite 353 ff. beschriebenen Methode bestimmt; sechs Versuche gaben Resultate zwischen 605940$^c$ und 596940$^c$ mit einem Mittelwerth von 602620$^c$. Da ich aber das nach obiger Methode gewonnene Resultat für zuverlässiger halte, weil die Methode weit einfacher ist, als die Verbrennung mit Wasserstoff und Sauerstoff, werde ich nicht die vielen für die Berechnung dieser Versuche nöthigen Daten mittheilen (vgl. Band II, Seite 354), sondern setze den obigen Versuchen entsprechend

$$f.C_4H_6O = 603830^c \text{ für Dampf bei } 18^0.$$

Die Bildungswärme des Methylpropargyläthers wird dann

$$(C^4, H^6, O) = \begin{cases} -10910^c \text{ bei constantem Druck,} \\ -12360 \text{ bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

---

## 8. Methylphenyläther (Anisol), $CH_3.O.C_6H_5$.

Das benutzte Präparat siedete constant bei 152,9$^0$ und 762,5 Mm. Druck; sein specifisches Gewicht war 0,992 bei 15$^0$. Wie gewöhnlich wurde der Dampf desselben mit stark sauerstoffhaltiger Luft im Universalbrenner gemischt. In jedem Versuche wurden durchschnittlich etwa vier Gramm Kohlensäure gebildet, und die zur Verflüchtigung des entsprechenden Anisols nöthige Luftmenge ($k_2$) war durchschnittlich 2,2 Liter oder das siebenfache Volumen des Dampfes. Da nun die Temperatur des Dampfes, also auch die der beigemischten

Luft eine hohe ist, durchschnittlich 88°, so wird auch die Berichtigung $\psi$, durch welche die von der erwärmten Luft an das Calorimeter abgegebene Wärme ausgeglichen wird, höher als in den meisten übrigen Versuchen; sie erreicht hier den durchschnittlichen Werth 3270°, beträgt aber doch nur etwa ein drittel Procent der Verbrennungswärme. Zur Berechnung der Versuche dienen die Formeln

$$R_1 = (t_2 - t_1 + \varphi)\frac{2957,4 \,.\, 308}{\alpha} + \frac{140,7\,(k_1 + k_2)\,t_c}{\alpha} - \tfrac{3}{8}\,l_c - \psi\,,$$

$$\varphi = 0,003\,g\left(\frac{t_1 + t_2}{2} - T\right);$$

die Grösse $\psi$ folgt aus den Seite 36 gegebenen Formeln (vgl. Seite 35).

| No. | $T$ | $t_1$ | $t_2$ | $g$ | $\alpha$ | $k_1$ | $k_2$ | $R_1$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 0 | Min. | Gramm | Liter | Liter | |
| 2678 | 19,3 | 17,120 | 21,400 | 14 | 4,1520 | 3,00 | 2,70 | 938560° |
| 2679 | 19,3 | 17,341 | 21,227 | 11 | 3,7695 | 2,52 | 1,77 | 938830 |
| 2680 | 19,3 | 17,217 | 21,333 | 13 | 3,9874 | 3,00 | 2,20 | 940290 |

Der Mittelwerth, 939230°, gilt für die Temperatur 88°; setzen wir nun die Molecularwärme des Dampfes gleich 42°, so wird die Verbrennungswärme

$$f.\,C_7H_8O = \begin{cases} 941960^c \text{ für Dampf beim Siedepunkt,} \\ 936300 \text{ für Dampf bei } 18^0, \end{cases}$$

und die Bildungswärme des dampfförmigen Anisols bei 18° wird

$$(C^7, H^8, O) = \begin{cases} 15860^c \text{ bei constantem Druck,} \\ 13830 \text{ bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

---

## 9. Methylal, $C_3H_8O_2$.

Das Methylal schliesst sich gewissermassen den Oxyden der Alkoholradicale an, und ich gebe deshalb an dieser Stelle die Versuche über die Verbrennungswärme desselben. Der Körper

wurde in gewöhnlicher Weise dargestellt und wiederholt über Kalihydrat rectificirt. Sein Siedepunkt war constant 42,3° bei 752,6 Mm. Druck. In der zunächst folgenden Gruppe von Versuchen wurde der Dampf bei seinem Siedepunkte verbrannt, also ohne Beimischung von Luft. Der Wasserwerth des Calorimeters war 1953,5 Grm., und das Resultat folgt aus der Formel

$$R_1 = (t_2 - t_1 + \varphi)\frac{1953{,}5 \,.\, 132}{a} + \frac{60{,}3\, k\, t_c}{a} - l_c$$

$$\varphi = 0{,}0029 \,.\, g\left(\frac{t_1 + t_2}{2} + 0{,}36 - T\right).$$

| No. | $T$ | $t_1$ | $t_2$ | $g$ | $a$ | $k$ | $R$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 0 | Min. | Gramm | Liter | |
| 2681 | 17,9 | 16,151 | 19,741 | 8,0 | 1,9485 | 3,00 | 477800c |
| 2682 | 18,0 | 15,751 | 20,383 | 9,7 | 2,5288 | 3,50 | 474880 |
| 2683 | 18,2 | 15,723 | 20,541 | 9,3 | 2,6203 | 3,45 | 476200 |

Der Mittelwerth, 476290c ist also die Verbrennungswärme beim Siedepunkt. Eine Vergleichung desselben mit denjenigen für die Oxyde des Alkoholradicale zeigte eine Abweichung, welche mich dazu veranlasste, ein paar Jahre später die Untersuchungen zu wiederholen und zwar mit einem anderen Material. Das benutzte Methylal siedete bei derselben Temperatur wie das oben besprochene; die Verflüchtigung desselben wurde durch einen schwachen Luftstrom unterstützt; das Calorimeter hatte den Wasserwerth 2957,4 Grm., und für die Berechnung der Versuche sind die Formeln

$$R_1 = (t_2 - t_1 + \varphi)\frac{2957{,}4 \,.\, 132}{a} + \frac{60{,}3\,(k_1 + k_2)\, t_c}{a} - \psi - l_c$$

$$\varphi = 0{,}003 \,.\, g\left(\frac{t_1 + t_2}{2} - T\right)$$

zu benutzen.

| No. | $T$ | $t_1$ | $t_2$ | $g$ | $a$ | $k_1$ | $k_2$ | $R_1$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 0 | Min. | Gramm | Liter | Liter | |
| 2684 | 18,6 | 16,880 | 20,340 | 11 | 2,8491 | 3,6 | 0,45 | 475590c |
| 2685 | 18,7 | 16,770 | 20,653 | 12 | 3,1783 | 3,8 | 0,40 | 478210 |

Die Berechnung führt zu einer Temperatur des Dampfes von 26°, und da der Mittelwerth der beiden Versuchsresultate 476900$^c$ beträgt, so wird die Verbrennungswärme beim Siedepunkte des Methylals 477420$^c$, während wir oben 476290$^c$ fanden; der Unterschied ist nur ¼ Procent, und man kann demnach getrost die Verbrennungswärme des Methylals

$$f.C_3H_8O_2 = \begin{cases} 476850^c \text{ für Dampf beim Siedepunkt,} \\ 476080 \text{ für Dampf bei } 18^0 \end{cases}$$

setzen. Die Bildungswärme des Dampfes bei 18° wird, in bekannter Weise berechnet, gleich

$$(C^3, H^8, O^2) = \begin{cases} 88240^c \text{ bei constantem Druck,} \\ 85920 \text{ bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

---

## 10. Trimethylmethenyläther (Orthoameisensäuremethyläther), $CH.(OCH_3)_3$.

Die Darstellung des sogenannten Orthoameisensäuremethyläthers durch Reaction von Natrium auf ein äquivalentes Gemisch von wasserfreiem Methylalkohol und Chloroform gelingt leicht und in ergiebiger Weise, ohne dass ein Zusatz von Aethyläther nothwendig wird, wenn man aus der entstehenden breiartigen Masse durch Aussaugen die Flüssigkeit vom Chlorkalium abtrennt, und diese wiederholt nach jedesmaligem Abtrennen des Chlorkaliums mit Natrium behandelt. Das Product siedete nach einmaliger Fraktionirung constant bei 100,1° (corr.), und die Verbrennung zeigte, dass es auf ein Molecül der Verbindung nur 0,0003 Molecüle Chloroform enthielt. Die calorimetrische Untersuchung wurde in gewöhnlicher Weise durchgeführt. Der Wasserwerth des Calorimeters war 2957,4 Grm., und die Berechnung folgt dann aus den Formeln

$$R_1 = (t_2 - t_1 + \varphi)\frac{2957{,}4 \,.\, 176}{a} + 80{,}4\left(\frac{k_1 + k_2}{a}\right)t_c - \psi - l_c$$

$$\varphi = 0{,}003.g\left(\frac{t_1 + t_2}{2} + 0{,}31 - T\right).$$

| No. | $T$ | $t_1$ | $t_2$ | $g$ | $\alpha$ | $k_1$ | $k_2$ | $R$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 0 | Min | Gramm | Liter | Liter | |
| 2686 | 18,9 | 17,286 | 20,187 | 9 | 2,5276 | 2,90 | 0,35 | 599610c |
| 2687 | 19,3 | 17,009 | 21,094 | 13 | 3,5301 | 4,45 | 0,55 | 604070 |

Man findet für die Temperatur des Dampfes 81,3°; wenn nun die Molecularwärme desselben zu 42c angenommen wird, so folgt für die Verbrennungswärme

$$f.\,C_4H_{10}O_3 = \begin{cases} 602630^c \text{ für Dampf beim Siedepunkt,} \\ 599180 \text{ für Dampf bei } 18^0. \end{cases}$$

Da ferner die Verbrennungswärme der Bestandtheile 729640c ausmacht, so wird die Bildungswärme des Trimethylmethenyläthers als Dampf bei 18°

$$(C^4, H^{10}, O^3) = \begin{cases} 130460^c \text{ bei constantem Druck,} \\ 127270 \text{ bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

# VI.
# Alkohole.

## 1. Methylalkohol, $CH_3.OH$.

Das benutzte Präparat war aus Methyloxalat dargestellt. In der ersten Gruppe von Versuchen, welche im Jahre 1880 ausgeführt sind, wurde der Alkoholdampf beim Siedepunkte desselben, 65,6° (corr.) bei 771,5 Mm. Druck, verbrannt, ohne vorher mit Luft gemischt zu sein. Die Versuche werden nach der Formel

$$R_1 = (t_2 - t_1 + \varphi)\frac{1953,5 \,.\, 44}{\alpha} + \frac{20,1\, k_1\, t_c}{\alpha} - \tfrac{1}{2}\, l_c$$

$$\varphi = 0,0029\, g\left(\frac{t_1 + t_2}{2} + 0,36 - T\right)$$

berechnet.

| No. | $T$ | $t_1$ | $t_2$ | $g$ | $a$ | $k_1$ | $R_1$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 0 | Min. | Gramm | Liter | |
| 2688 | 19,4 | 16,353 | 21,391 | 11 | 2,3792 | 3,30 | 182270$^c$ |
| 2689 | 19,1 | 17,057 | 21,099 | 9 | 1,9056 | 3,25 | 183530 |
| 2690 | 19,5 | 18,791 | 20,158 | 9 | 0,6522 | 1,30 | 183040 |
| 2691 | 19,7 | 17,100 | 22,212 | 14 | 2,4132 | 3,50 | 182980 |
| 2692 | 18,7 | 16,535 | 20,765 | 10,5 | 2,0012 | 3,30 | 182610 |
| 2693 | 18,7 | 16,610 | 20,699 | 10,2 | 1,9326 | 3,20 | 182870 |

Diese Versuche geben die Verbrennungswärme 182880$^c$ für Dampf beim Siedepunkt. Drei Jahre später wurden die folgenden Versuche mit dem grösseren Calorimeter angestellt und wie gewöhnlich in den späteren Versuchen eine geringe Luftmenge, $k_2$, mit dem Dampfe gemischt, was die Temperatur der Dämpfe um 2,2$^0$ erniedrigte. Diese Versuche werden nach der Formel

$$R_1 = (t_2 - t_1 + \varphi)\frac{2957{,}4 \,.\, 44}{a} + \frac{20{,}1\,(k_1 + k_2)\,t_c}{a} - \tfrac{1}{2}\,l_c - \psi$$

$$\varphi = 0{,}0029 \,.\, g\left(\frac{t_1 + t_2}{2} + 0{,}02 - T\right)$$

berechnet und geben folgendes Resultat.

| No. | $T$ | $t_1$ | $t_2$ | $g$ | $a$ | $k_1$ | $k_2$ | $R_1$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 0 | Min. | Gramm | Liter | Liter | |
| 2694 | 18,2 | 15,995 | 20,562 | 13 | 3,2594 | 4,50 | 0,14 | 182590$^c$ |
| 2695 | 18,2 | 15,993 | 20,770 | 13 | 3,3944 | 4,70 | 0,16 | 183260 |

Der Mittelwerth ist 182925$^c$ und gilt für Dampf bei 63,4$^0$. Die Molecularwärme des Dampfes ist nach Regnault 14,6$^c$ und folglich die Verbrennungswärme beim Siedepunkte 182960$^c$, während wir oben 182880$^c$ fanden. Die beiden Apparate geben demnach dasselbe Resultat. Die Verbrennungswärme des Methylalkohols wird

$$f.CH_4O = \begin{cases} 182920^c \text{ für Dampf beim Siedepunkt,} \\ 182230 \text{ für Dampf bei } 18^0 \end{cases}$$

und die Bildungswärme des Dampfes bei 18°

$$(C, H^4, O) = \begin{cases} 51450^c \text{ bei constantem Druck,} \\ 50580 \text{ bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

---

## 2. Aethylalkohol, $C_2H_5 . OH$.

Die Versuche mit Aethylalkohol wurden mit demselben Apparate wie die erste Gruppe der mit Methylalkohol angestellten Versuche durchgeführt und die Verbrennungswärme des Dampfes beim Siedepunkte bestimmt. Für die Berechnung wird die Formel

$$R_1 = (t_2 - t_1 + \varphi)\frac{1953,5}{\alpha} + \frac{40,2\, k_1\, t_c}{\alpha} - l_c$$

benutzt; $\varphi$ hat denselben Werth wie oben.

| No. | $T$ | $t_1$ | $t_2$ | $g$ | $\alpha$ | $k_1$ | $R_1$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 0 | Min. | Gramm | Liter | |
| 2696 | 19,1 | 16,877 | 21,265 | 13,5 | 2,2239 | 3,85 | 341260$^c$ |
| 2697 | 20,1 | 18,151 | 21,405 | 8 | 1,6483 | 2,50 | 341180 |
| 2698 | 19,6 | 17,418 | 21,413 | 13 | 2,0234 | 3,85 | 341110 |
| 2699 | 19,7 | 17,155 | 22,076 | 12 | 2,4806 | 3,90 | 342640 |
| 2700 | 19,6 | 17,313 | 21,464 | 10 | 2,0938 | 2,95 | 342020 |
| 2701 | 20,5 | 18,232 | 22,230 | 11 | 2,0218 | 3,85 | 341370 |
| 2702 | 20,1 | 17,906 | 22,119 | 11 | 2,1312 | 3,65 | 341670 |
| 2703 | 19,6 | 17,706 | 21,363 | 10 | 1,8472 | 3,55 | 342400 |
| 2704 | 19,5 | 17,466 | 21,432 | 10,5 | 2,0035 | 3,50 | 342130 |
| 2705 | 18,7 | 17,207 | 20,270 | 9 | 1,5502 | 3,15 | 342090 |

Die Verbrennungswärme des Alkoholdampfes beim Siedepunkt wird also 341790$^c$. Da nun die Molecularwärme desselben nach Regnault's Untersuchungen 20,8$^c$ beträgt, so wird die Verbrennungswärme bei 18° um (78,5—18) 20,8$^c$ oder um 1260$^c$ geringer, also

$$f.C_2H_6O = \begin{cases} 341790^c \text{ für Dampf beim Siedepunkt,} \\ 340530 \text{ für Dampf bei } 18^0. \end{cases}$$

Die Bildungswärme des Alkoholdampfes bei 18° wird dann

$$(C^2, H^6, O) = \begin{cases} 58470^c \text{ bei constantem Druck,} \\ 57020 \text{ bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

---

### 3. Propylalkohol primärer, $C_3H_7 . OH$.

Der Siedepunkt des untersuchten primären Propylalkohols war 97,9° bei 763,5 Mm. Druck. Der Dampf wurde mit einer geringen Menge Luft ($k_2$) gemischt um russfrei zu verbrennen. Für die Berechnung gelten die Formeln

$$R_1 = (t_2 - t_1 + \varphi)\frac{2957.4.132}{a} + \frac{60,3(k_1 + k_2)}{a} - \tfrac{6}{4}l_c - \psi$$

$$\varphi = 0,003\, g\left(\frac{t_1 + t_2}{2} - T\right).$$

| No. | $T$ | $t_1$ | $t_2$ | $g$ | $a$ | $k_1$ | $k_2$ | $R_1$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 0 | Min. | Gramm | Liter | Liter | |
| 2706 | 18,1 | 15,929 | 20,281 | 12 | 3,3965 | 3,80 | 0,63 | 500940$^c$ |
| 2707 | 19,4 | 17,225 | 21,576 | 12[illegible] | 3,4046 | 3,90 | 0,47 | 499770 |

Die Temperatur des Dampfes ist hier etwa 82°, und wenn man die Molecularwärme desselben gleich 27$^c$ setzt, so wird

$$f . C_3H_8O = \begin{cases} 500780^c \text{ für Dampf beim Siedepunkt,} \\ 498630 \text{ für Dampf bei } 18^0. \end{cases}$$

Da die Verbrennungswärme der Bestandtheile 564320$^c$ ausmacht, so wird die Bildungswärme des primären Propylalkohols als Dampf bei 18°

$$(C^3, H^8, O) = \begin{cases} 65690^c \text{ bei constantem Druck,} \\ 63660 \text{ bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

---

### 4. Isopropylalkohol, $C_3H_7 . OH$.

Die ersten Versuche mit dem Isopropylalkohol führten zu [illegible]em von der Verbrennungswärme des normalen Propylalko-

hols abweichenden Werth und wurden dieselben daher wiederholt; das Detail der drei Gruppen von Versuchen, in welchen verschiedene Präparate benutzt wurden (siehe unten), wird nach den für Propylalkohol angegebenen Formeln berechnet; wie dort wurde auch hier eine geringe Luftmenge ($k_2$) dem Dampfe beigemischt.

| No. | $T$ | $t_1$ | $t_2$ | $g$ | $\alpha$ | $k_1$ | $k_2$ | $R_1$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 0 | Min. | Gramm | Liter | Liter | |
| 2708 | 19,1 | 17,124 | 21,221 | 11,5 | 3,2331 | 3,80 | 0,32 | 495910c |
| 2709 | 19,1 | 17,117 | 21,177 | 12 | 3,2082 | 4,00 | 0,31 | 495340 |
| 2710 | 19,3 | 16,968 | 21,717 | 13 | 3,7560 | 4,60 | 0,24 | 494730 |
| 2711 | 19,9 | 17,874 | 22,184 | 11 | 3,4080 | 3,90 | 0,22 | 494720 |
| 2712 | 19,9 | 17,636 | 22,145 | 11 | 3,5665 | 4,00 | 0,20 | 494550 |
| 2713 | 18,4 | 16,257 | 20,550 | 13 | 3,4002 | 4,40 | 1,08 | 493780 |
| 2714 | 18,5 | 16,081 | 20,399 | 12 | 3,4146 | 3,95 | 1,01 | 493520 |

Die drei Präparate hatten einen etwas verschiedenen Siedepunkt; das erste 81,5° (corr.) bei 762,5 Mm., das zweite 82,3° (corr.) bei 758 Mm. Druck und einem specifischem Gewicht von 0,787 bei 16°; das dritte Präparat hatte den Siedepunkt 82,7 (corr.). Setzt man die Molecularwärme des Dampfes gleich 27c, so findet man für die Verbrennungswärme der drei Präparate beim Siedepunkte

| Siedepunkt | Verbrennungswärme |
|---|---|
| 81,5° | 495940c |
| 82,3 | 494890 |
| 82,7 | 494325 |

Da der grösste Unterschied in der Verbrennungswärme nur 1615c oder ⅓ Procent ausmacht, so kann man den Mittelwerth als ziemlich zuverlässig ansehen; der Unterschied im Siedepunkt mag wohl aus einer geringen Menge Wasser oder von einem anderen fremden Körper herrühren, scheint aber einen unbedeutenden Einfluss auf die Verbrennungswärme auszuüben. Ich setze demnach die Verbrennungswärme des Isopropylalkohols

$$f.C_3H_8O = \begin{cases} 495050^c \text{ für Dampf beim Siedepunkt,} \\ 493320 \text{ für Dampf bei } 18^0. \end{cases}$$

Die Bildungswärme wird dann für dampfförmigen Isopropylalkohol bei 18⁰

$$(C^3, H^8, O) = \begin{cases} 71000^c \text{ bei constantem Druck,} \\ 68970 \text{ bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

Der Werth ist um 5310^c grösser als der entsprechende für den normalen Alkohol; ich werde später auf diesen Unterschied zurückkommen.

---

## 5. Isobutylalkohol, primärer, $C_4H_9.OH$.

Der Alkohol siedete bei 108,5⁰ (corr.) und 766 Mm. Druck. Der Verbrennungsversuch wurde wie die vorhergehenden geleitet. Die Berechnung geschieht nach der Formel 14 Seite 37, in welcher

$$A = 2957{,}4 \text{ Gramm}$$
$$a = 4$$
$$\varphi = 0{,}003 . g\left(\frac{t_1 + t_2}{2} - T\right)$$

zu setzen ist. Die Temperatur des verbrannten Dampfes wird nach den unten folgenden Daten 92,2⁰.

| No. | $T$ | $t_1$ | $t_2$ | $g$ | $a$ | $k_1$ | $k_2$ | $R$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 0 | Min. | Gramm | Liter | Liter | |
| 2715 | 18,3 | 16,170 | 20,465 | 10 | 3,3888 | 3,4 | 0,40 | 660180^c |
| 2716 | 18,3 | 16,295 | 20,345 | 10 | 3,1905 | 3,6 | 0,37 | 661730 |

Wenn man die Molecularwärme des Dampfes gleich 33,2^c setzt, so findet man für die Verbrennungswärme

$$f.C_4H_{10}O = \begin{cases} 661490^c \text{ für Dampf beim Siedepunkt,} \\ 658490 \text{ für Dampf bei } 18^0 \end{cases}$$

und die Bildungswärme für Dampf bei 18⁰

$$(C^4, H^{10}, O) = \begin{cases} 71150^c \text{ bei constantem Druck,} \\ 68540 \text{ bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

---

## 6. Tertiärer Butylalkohol, Trimethylcarbinol, $C_4H_9.OH$.

Das Präparat war wasserfrei, zeigte einen constanten Siedepunkt 83,0° (corr.) bei 770 Mm. Druck, es krystallisirte sofort und vollständig bei gewöhnlicher Temperatur. Die Versuche wurden genau wie diejenigen mit Isobutylalkohol geleitet, und die Formeln für die Berechnung derselben sind ebenfalls dieselben wie dort. Die Berechnung giebt die Temperatur des Dampfes beim Eintritt im Calorimeter gleich 58°.

| No. | $T$ | $t_1$ | $t_2$ | $g$ | $\alpha$ | $k_1$ | $k_2$ | $R_1$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 0 | Min. | Gramm | Liter | Liter | |
| 2717 | 18,6 | 16,280 | 20,814 | 13 | 3,6809 | 4,40 | 1,06 | 642120$^c$ |
| 2718 | 18,6 | 16,286 | 20,877 | 14 | 3,7228 | 4,65 | 0,87 | 643290 |
| 2719 | 18,4 | 16,354 | 20,630 | 12 | 3,4736 | 4,05 | 0,87 | 642590 |

Aus dem Mittelwerth 642670$^c$ findet man dann für die Verbrennungswärme

$$f.C_4H_{10}O = \begin{cases} 643500^c \text{ für Dampf beim Siedepunkt,} \\ 641340 \text{ für Dampf bei } 18^0, \end{cases}$$

und die Bildungswärme des dampfförmigen Trimethylcarbinols bei 18° wird

$$(C^4, H^{10}, O) = \begin{cases} 88300^c \text{ bei constantem Druck,} \\ 85690 \text{ bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

Die Verbrennungswärme bei gleicher Temperatur ist hier um 17150$^c$ kleiner, die Bildungswärme um eben so viel grösser, als diejenige des mit dem Trimethylcarbinol isomeren Isobutylalkohols. Ich werde später auf diesen Unterschied näher eingehen.

---

## 7. Isoamylalkohol, primärer, $C_5H_{11}.OH$.

Das benutzte Präparat zeigte einen zwischen 131,5° und 132,0° (nicht corrig.) liegenden Siedepunkt. Die Verbrennung desselben wurde in gewöhnlicher Weise durchgeführt; der

Wasserwerth war 2957,4 Gramm und auch die übrigen Constanten dieselben wie für die beiden vorhergehenden Alkohole. Die Berechnung geschieht deshalb, wie dort, nach der Formel 14, indem für *a* oder die Anzahl Atome Kohlenstoff im Molecül fünf zu setzen ist.

| No. | $T$ | $t_1$ | $t_2$ | $g$ | $a$ | $k_1$ | $k_2$ | $R_1$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 0 | Min. | Gramm | Liter | Liter | |
| 2720 | 19,1 | 16,848 | 20,270 | 11 | 2,6962 | 3,25 | 1,15 | 822270c |
| 2721 | 18,7 | 16,520 | 19,763 | 12 | 2,5510 | 3,55 | 0,60 | 823380 |
| 2722 | 19,0 | 16,665 | 20,215 | 13 | 2,7929 | 3,90 | 0,75 | 823280 |

Nach den Seite 35 entwickelten Principien berechnet, wird die Temperatur des Dampfes 91,6°, und da die Molecularwärme desselben gleich 39,5c gesetzt werden kann, so wird die Verbrennungswärme

$$f.\, C_5 H_{12} O = \begin{cases} 824570^c \text{ für Dampf beim Siedepunkt,} \\ 820070 \text{ für Dampf bei } 18^0. \end{cases}$$

Die Verbrennungswärme der Bestandtheile ist 894960c, und folglich wird die Bildungswärme für Isoamylalkohol als Dampf bei 18°.

$$(C^5, H^{12}, O) = \begin{cases} 74890^c \text{ bei constantem Druck,} \\ 71700 \text{ bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

---

## 8. Tertiärer Amylalkohol, Dimethyläthylcarbinol, $C_5H_{11}.OH$.

Der untersuchte Alkohol hatte den Siedepunkt 101,3° (corr.) bei 757 Mm. Druck und erstarrte vollständig durch Abkühlung bis auf ca. —10°. Die Verbrennung bietet keine Schwierigkeit. Die beiden Versuche No. 2723—2724 sind mit einer anderen Probe als der letzte Versuch durchgeführt; da nämlich das Resultat nicht ganz dieselbe Erscheinung zeigte, als das für Trimethylcarbinol erhaltene, so wurde der Alkohol

wiederholt der partiellen Krystallisation unterworfen, indessen änderte sich das Resultat der Verbrennung nicht.

| No. | $T$ | $t_1$ | $t_2$ | $g$ | $\alpha$ | $k_1$ | $k_2$ | $R_1$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 0 | Min. | Gramm | Liter | Liter | |
| 2723 | 18,8 | 16,866 | 20,244 | 9 | 2,7063 | 3,2 | 0,20 | 813270^c^ |
| 2724 | 19,9 | 17,492 | 21,631 | 12 | 3,3188 | 4,2 | 0,55 | 813160 |
| 2725 | 19,6 | 17,118 | 21,322 | 13 | 3,3745 | 4,4 | 0,75 | 812550 |

Der Wasserwerth ist 2957,4 Gramm; die Berechnung folgt aus der Formel 14; für $\varphi$ ist der Seite 157 angegebene Werth zu benutzen. Die Temperatur des Dampfes ergiebt sich in gewöhnlicher Weise zu 86,5° für die Versuche No. 2723—2724, dagegen zu 74,0° für den letzten. Wenn die Molecularwärme des Dampfes gleich 39,5° gesetzt wird, so wird die Verbrennungwärme

$$f . C_5 H_{12} O = \begin{cases} 813740^c \text{ für Dampf beim Siedepunkt,} \\ 810450 \text{ für Dampf bei } 18^0. \end{cases}$$

Die Verbrennungswärme der Bestandtheile ist 894960^c^, und so wird dann die Bildungswärme des Dimethyläthylcarbinols als Dampf bei 18°

$$(C^5, H^{12}, O) = \begin{cases} 84510^c \text{ bei constantem Druck,} \\ 81320 \text{ bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

Die Versuche bestätigen das schon durch meine Untersuchung des Trimethylcarbinols gewonnene Resultat, dass die Verbrennungswärme des tertiären Alkohols beträchtlich geringer ist als diejenige des primären.

---

## 9. Allylalkohol, $C_3 H_5 . OH$.

Meine ältesten Versuche mit Allylalkohol sind im Jahre 1880 ausgeführt; das benutzte Präparat hatte den Siedepunkt 96,5°, und die Verbrennungswärme desselben wurde für Dampf beim Siedepunkt des Körpers gemessen. Das Calorimeter hatte den Wasserwerth 1953,5 Grm. und für dasselbe gelten die Berechnungsformeln:

$$R_1 = (t_2 - t_1 + \varphi)\frac{1953{,}5 . 132}{\alpha} + \frac{60{,}3\, k\, t_c}{\alpha} - l_c$$

$$\varphi = 0{,}0029 . g\left(\frac{t_1 + t_2}{2} + 0{,}36 - T\right).$$

| No. | $T$ | $t_1$ | $t_2$ | $g$ | $\alpha$ | $k$ | $R_1$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 0 | Min. | Gramm | Liter | |
| 2726 | 20,1 | 17,787 | 22,436 | 12 | 2,5749 | 3,75 | 468620$^c$ |
| 2727 | 20,1 | 17,560 | 22,287 | 11 | 2,6291 | 3,45 | 465560 |
| 2728 | 20,0 | 17,526 | 22,206 | 10,5 | 2,5957 | 3,50 | 467060 |
| 2729 | 20,0 | 17,634 | 22,385 | 11 | 2,6390 | 3,35 | 466680 |
| 2730 | 20,0 | 17,537 | 22,209 | 12 | 2,5880 | 3,80 | 467910 |

Der Mittelwerth 467170$^c$ giebt folglich die Verbrennungswärme des Dampfes beim Siedepunkte. Wenn wir nun die Molecularwärme des Dampfes gleich 24$^c$ setzen, so wird die Verbrennungswärme für Dampf bei 18$^0$ den Werth von 465290$^c$ erreichen.

Zwei Jahre später untersuchte ich wieder den Allylalkohol mit dem dann benutzten grösseren Wasserbehälter des Calorimeters, welcher einem Wasserwerth von 2957,4 Grm. entspricht. Das verwandte Präparat hatte den Siedepunkt 92,2$^0$, war also nicht ganz wasserfrei. Die Entwicklung des Dampfes wurde wie in meinen späteren Versuchen durch einen schwachen Luftstrom befördert. Die Versuche werden nach den Formeln

$$R_1 = (t_2 - t_1 + \varphi)\frac{2957{,}4 . 132}{\alpha} + \frac{60{,}3\,(k_1 + k_2)\, t_c}{\alpha} - l_c - \psi$$

berechnet, indem hier

$$\varphi = 0{,}0026 . g\left(\frac{t_1 + t_2}{2} + 0{,}55 - T\right)$$

gesetzt wird.

| No. | $T$ | $t_1$ | $t_2$ | $g$ | $\alpha$ | $k_1$ | $k_2$ | $R_1$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 0 | Min. | Gramm | Liter | Liter | |
| 2731 | 17,4 | 15,690 | 17,933 | 8 | 1,8789 | 2,40 | 0,45 | 466460$^c$ |
| 2732 | 17,5 | 15,439 | 18,448 | 10 | 2,5127 | 2,90 | 0,60 | 468250 |
| 2733 | 17,7 | 15,470 | 18,832 | 8,3 | 2,8165 | 2,95 | 0,50 | 467000 |

Der Mittelwerth 467240c gilt für den Dampf bei etwa 71° und daraus berechnet sich dann die Verbrennungswärme für Dampf bei 18° zu 465970c. Der gefundene Werth stimmt ganz mit dem vorhergehenden 465290c überein; der geringe Wassergehalt des bei 92° siedenden Alkohol scheint also keinen Einfluss auf die Verbrennungswärme auszuüben.

Die Vergleichung der aus der Verbrennungswärme des Allylalkohols abgeleiteten Bildungswärme mit derjenigen der übrigen untersuchten Alkohole deutete auf ein anormales Verhalten des Allylalkohols. Es war mir daher daran gelegen, über diesen Punkt völlige Sicherheit zu erlangen; die Versuche wurden deshalb mit anderen Präparaten wiederholt, und zwar sowohl mit einem bei 92° siedenden Alkohol, als auch mit dem völlig entwässerten, bei 96,4° (corr. 97,2°) und 766,6 Mm. Druck siedenden Alkohol; letzterer hatte ein specifisches Gewicht von 0,859 bei 15,5°. Die Wiederholung der Versuche wurde resp. im Jahre 1883 und 1885 durchgeführt. Der bei 92° siedende Alkohol gab folgendes Resultat:

| No. | $T$ | $t_1$ | $t_2$ | $g$ | $a$ | $k_1$ | $k_2$ | $R_1$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 0 | Min. | Gramm | Liter | Liter | |
| 2734 | 19,1 | 16,960 | 20,237 | 10 | 2,7435 | 3,10 | 0,37 | 467440c |
| 2735 | 19,0 | 16,297 | 20,226 | 12 | 3,2996 | 3,90 | 0,49 | 466030 |
| 2736 | 19,0 | 16,575 | 20,498 | 12 | 3,3098 | 3,70 | 0,15 | 464000 |

Die Berechnungsformeln sind dieselben wie für die Versuche No. 2731—2733. Die Temperatur des Dampfes berechnet sich zu 79°, und für die Verbrennungswärme von Dampf bei 18° folgt dann 464360c.

Die Versuche mit dem völlig entwässerten Alkohol, welche unten folgen, werden mit Benutzuug derselben Hauptformel berechnet, aber für $\varphi$ ist der Werth

$$\varphi = 0{,}003\, g\left(\frac{t_1 + t_2}{2} - T\right)$$

zu setzen.

| No. | $T$ | $t_1$ | $t_2$ | $g$ | $\alpha$ | $k_1$ | $k_2$ | $R_1$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 0 | Min. | Gramm | Liter | Liter | |
| 2737 | 18,1 | 15,925 | 19,988 | 18 | 3,4119 | 5,05 | 1,25 | 465470$^c$ |
| 2738 | 18,2 | 16,172 | 20,176 | 15 | 3,3628 | 4,10 | 0,70 | 465650 |

Für die Temperatur des Dampfes findet man 73°, und daraus folgt dann 464240$^c$ als Verbrennungswärme des Dampfes bei 18°.

Die Resultate der vier Versuchsgruppen stimmen mit einander überein, und zwar wurde gefunden in den Versuchen

No. 2731—2733 465970$^c$ }
2734—2736 464360 } 465160$^c$, Siedepunkt 92°,

No. 2726—2730 465290$^c$ }
2737—2738 464240 } 464760$^c$, Siedepunkt 96,5°.

Es bestätigt sich, dass der geringe Wassergehalt, welcher den Siedepunkt stark erniedrigt, fast keinen Einfluss auf die Verbrennungswärme ausübt, und dass diese 464760$^c$ für den ganz entwässerten Alkohol beträgt. Wir haben dann

$$f.\,C_3H_6O = \begin{cases} 466640^c \text{ für Dampf beim Siedepunkt,} \\ 464760 \text{ für Dampf bei } 18^0. \end{cases}$$

Aus der letzten Zahl folgt die Bildungswärme des Dampfes bei 18°

$$(C^3, H^6, O) = \begin{cases} 31200^c \text{ bei constantem Druck,} \\ 29750 \text{ bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

---

## 10. Propargylalkohol. $C_3H_3 . OH$.

Herr Professor Louis Henry war so freundlich mir Anfang des Jahres 1881 möglichst reinen Propargylalkohol für die thermochemische Untersuchung zu überlassen, und ich unterwarf denselben sofort einer Untersuchnng nach der vorher beschriebenen Methode, Verflüchtigung des Körpers im Universalbrenner durch Wasserstoff und Verbrennung der Luftmischung im Sauerstoff des Calorimeters. Der Propargylalkohol

verbrennt nämlich mit sehr stark russender Flamme, wenn der Dampf desselben nicht stark verdünnt wird; mit Wasserstoff gemischt findet die Verbrennung in ganz normaler Weise statt. Die Untersuchung gab ein von den anderen Alkoholen etwas abweichendes Resultat, und ich wiederholte dieselbe daher vier Jahre später, indem ich dann die Verflüchtigung des Alkohols im Universalbrenner durch 50 Procent Sauerstoff haltende Luft bewerkstelligte; die Verbrennung verläuft auch in diesem Falle, wenn die Luftmenge etwa das doppelte Volumen des Dampfes ausmacht, durchaus regelmässig mit verhältnissmässig schwach leuchtender Flamme und ohne Abscheidung von Graphit in der Brenneröffnung; durch Regulirung des Luftstromes und der zur Erwärmung des Körpers benutzten galvanischen Stromes kann leicht die zweckmässige Mischung von Luft und Dampf erzielt werden. Das Ergebniss der neuen Untersuchung stimmte mit demjenigen der früheren völlig überein, wie aus den folgenden Daten hervorgeht. Der Siedepunkt des Alkohols war 113 bis 114°.

a) Verbrennung nach der Wasserstoffmethode.

Die Berechnung der Versuche wird den Formeln 19—22 entsprechend ausgeführt; der Wasserwerth des Calorimeters beträgt 2053,5 Gramm. Für $H_0$, aus welcher Grösse die Verbrennungswärme des Wasserstoffs berechnet wird, ist $5402^c$ zu setzen. Ferner ist

$$\varphi = 0{,}0029 \, . \, g \left( \frac{t_1 + t_2}{2} + 0{,}36 - T \right).$$

Die Temperatur der Dampfes sowie auch $\psi'$ oder die Wärme des eintretenden Wasserstoffs werden nach den Seite 35 entwickelten Principien berechnet.

| No. | $T$ | $t_1$ | $t_2$ | $g$ | $\alpha$ | $k_1$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 0 | Min. | Gramm | Liter |
| 2739 | 18,7 | 16,274 | 21,134 | 8,7 | 1,5430 | 3,20 |
| 2740 | 19,1 | 16,671 | 21,432 | 8,6 | 1,4846 | 2,90 |
| 2741 | 18,7 | 16,302 | 21,689 | 8,3 | 1,8774 | 2,90 |
| 2742 | 18,7 | 16,367 | 21,694 | 8,6 | 1,8398 | 3,05 |

| ad. No. | $B$ | $t$ | $h$ | $R_1$ | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Mm. | 0 | 0 | | |
| 2739 | 756,3 | 18,10 | 2,405 | 431460[c] | |
| 2740 | 756,3 | 18,15 | 2,405 | 429840 | 432340[c] |
| 2741 | 751,3 | 18,55 | 2,384 | 433860 | |
| 2742 | 751,3 | 18,30 | 2,386 | 434190 | |

Für die mittlere Temperatur des Dampfes findet man auf dem Seite 35 beschriebenen Wege 64°, und bei dieser ist dann die Verbrennungswärme 432340[c]. Wird die Molecularwärme des Dampfes gleich 20,8[c] gesetzt, so ist die Verbrennungswärme

$$f.\,C_3\,H_4\,O = \begin{cases} 433370^c \text{ für Dampf beim Siedepunkt,} \\ 431380 \text{ für Dampf bei } 18^0. \end{cases}$$

b) Verbrennung ohne Wasserstoff.

Die Verbrennung wurde in gewöhnlicher Weise durchgeführt, indem der Alkohol durch einen 50 Procent haltenden Luftstrom vergast wurde. Der Wasserwerth ist in diesen Versuchen 2957,4; die Temperatur des Dampfes wird wie oben berechnet; ferner ist

$$\varphi = 0{,}003\,g\left(\frac{t_1 + t_2}{2} + 0{,}31 - T\right).$$

Die Grundlage der Berechnung bildet die Formel 14.

| No. | $T$ | $t_1$ | $t_2$ | $g$ | $a$ | $k_1$ | $k_2$ | $R_1$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 0 | Min. | Gramm | Liter | Liter | |
| 2743 | 18,6 | 16,565 | 20,066 | 14 | 3,1749 | 3,95 | 1,20 | 431420[c] |
| 2744 | 18,6 | 16,641 | 19,629 | 12 | 2,7008 | 3,50 | 0,95 | 432960 |

Der Mittelwerth 432190[c] gilt für die Temperatur 83,5°; woraus dann wie oben die Verbrennungswärme

$$f.\,C_3\,H_4\,O = \begin{cases} 432810^c \text{ für Dampf beim Siedepunkt,} \\ 430820 \text{ für Dampf bei } 18^0. \end{cases}$$

Die Verbrennungswärme ist folglich, nach beiden Methoden gemessen, dieselbe. Als Endresultat wird dann die Verbrennungswärme des Propargylalkohols

$$f.(C_3H_4O) = \begin{cases} 432090^c \text{ für Dampf beim Siedepunkt,} \\ 431100 \text{ für Dampf bei } 18^0, \end{cases}$$

l in bekannter Weise findet man dann für die Bildungs-
rme des Propargylalkohols

$$(C^3, H^4, O) = \begin{cases} -3500^c \text{ bei constantem Druck,} \\ -4370 \text{ bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

---

## 11. Phenylalkohol, Phenol, $C_6H_5.OH$.

Reines krystallisirtes Phenol wurde geschmolzen in den
ehälter des Universalbrenners gebracht und in demselben bei
weckmässiger Erwärmung mit 50 Procent Sauerstoff enthalten-
er Luft vergast; die Luftmenge beträgt hier etwa das Fünffache
es Dampfes. Die Verbrennung bietet dann keine Schwierig-
eit dar; selbstverständlich muss aber der zur Erwärmung be-
utzte galvanische Strom wegen des hohen Siedepunkts des
'henols etwas kräftiger als gewöhnlich sein; drei Elemente
eichen aus. Der Wasserwerth des Calorimeters ist wie in
en Versuchen No. 2743—2744 mit Propargylalkohol 2957,4
ramm, und die Berechnung wird nach denselben Formeln
usgeführt, auch wird hier die Temperatur des Dampfes in der
eite 35 beschriebenen Weise berechnet.

| No. | $T$ | $t_1$ | $t_2$ | $g$ | $\alpha$ | $k_1$ | $k_2$ | $R_1$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 0 | Min. | Gramm | Liter | Liter | |
| 2745 | 19,0 | 17,063 | 20,279 | 12 | 3,2563 | 3,50 | 1,58 | 770990$^c$ |
| 2746 | 19,2 | 17,434 | 20,444 | 10 | 3,0421 | 3,00 | 1,43 | 773270 |

Für die Temperatur des Dampfes findet man 116$^0$, wäh-
end der Siedepunkt 183$^0$ beträgt. Aus der direkt beob-
chteten, für 116$^0$ geltenden Verbrennungswärme, 772130$^c$, findet
nan dann, wenn die Molecularwärme des Dampfes gleich 34,4$^c$
esetzt wird, die Verbrennungswärme desselben für den Siede-
unkt und für 18$^0$, nämlich

$$f.\,C_6H_5.OH = \begin{cases} 774430^c \text{ für Dampf beim Siedepunkt,} \\ 768760 \text{ für Dampf bei } 18^0. \end{cases}$$

Die Verbrennungswärme der Bestandtheile ist 1786840ᶜ, und folglich wird die Bildungswärme des Phenols als Dampf bei 18⁰

$$(C^6, H^6, O) = \begin{cases} 18080^c \text{ bei constantem Druck,} \\ 16630 \text{ bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

---

## 12. Aethylenglycol, $C_2H_4(OH)_2$.

Von polyvalenten Alkoholen habe ich, wegen der hohen Siedepunkte derselben, nur das erste Glied, den Aethylenglycol, der thermochemischen Untersuchung unterworfen. Wie gewöhnlich wurde derselbe durch einen sauerstoffreichen Luftstrom vergast; die fast lichtlose Flamme des mit Luft gemischten Dampfes erlischt leicht; man verhindert dieses sehr einfach dadurch, dass man in die Brenneröffnung eine kurze Spirale von ganz dünnem Platindraht befestigt, so dass dieselbe von der Flamme umgeben wird und während der Verbrennung glüht; alsdann kann die Flamme selbst beim Anblasen nicht erlöschen. Der Wasserwerth, 2957,4 Grm., sowie die übrigen Constanten und auch die Formeln für die Berechnung der Versuche sind dieselben wie für Phenol. Die Temperatur des Dampfes wird auch wie dort nach der Seite 35 angegebenen Methode berechnet.

| No. | $T$ | $t_1$ | $t_2$ | $g$ | $a$ | $k_1$ | $k_2$ | $R_1$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 0 | Min. | Gramm | Liter | Liter | |
| 2747 | 19,4 | 18,233 | 21,136 | 10 | 2,5177 | 2,50 | 0,98 | 301610ᶜ |
| 2748 | 19,5 | 17,567 | 20,851 | 11 | 2,8271 | 2,82 | 1,10 | 301950 |

Der Mittelwerth, 301780ᶜ, gilt für die Temperatur des Dampfes, welche gleich 159⁰ gefunden wird, während der Siedepunkt 197⁰ ist. Setzen wir nun die Molecularwärme des

Dampfes gleich 26,0$^c$, so wird die Verbrennungswärme des Aethylenglycols

$$f.\,C_2H_4(OH)_2 = \begin{cases} 302770^c \text{ für Dampf beim Siedepunkt,} \\ 298110 \text{ für Dampf bei } 18^0. \end{cases}$$

Die Verbrennungswärme der Bestandtheile ist 399000$^c$; folglich wird die Bildungswärme des Aethylenglycols als Dampf bei 18$^0$

$$(C^2, H^6, O^2) = \begin{cases} 100890^c \text{ bei constantem Druck,} \\ 99150 \text{ bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

---

VII.

# Aldehyde und Ketone.

## 1. Acetaldehyd, $C_2H_4O$.

Durch Umkrystallisation gereinigtes Aldehydammoniak wurde mit einer äquivalenten Menge Schwefelsäure, $SO_2H_2 + 2H_2O$, zersetzt. Die Zersetzung verläuft glatt, ohne dass eine Erwärmung nöthig wird, wenn die Säure von der genannten Zusammensetzung langsam zur trocknen Ammoniakverbindung zugelassen wird. Der sich entwickelnde Dampf wurde condensirt und rectificirt. Das Aldehyd wurde in den Behälter des Universalbrenners gefüllt, und es war nur eine geringe Zufuhr von Wärme nöthig, um während des Verbrennungsversuches die Dampfentwickelung constant zu erhalten, denn der Siedepunkt des Körpers liegt der Luftemperatur sehr nahe. Die Berechnung der Versuche geschieht nach der Formel (14), indem

$$A = 2957{,}4 \text{ Gramm}$$
$$a = 2$$
$$k_2 = 0$$
$$\varphi = 0{,}003\,.\,g\,.\left(\frac{t_1 + t_2}{2} - T\right).$$

| No. | $T$ | $t_1$ | $t_2$ | $g$ | $\alpha$ | $k_1$ | $R$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 0 | Min. | Gramm | Liter | |
| 2749 | 18,4 | 16,411 | 20,332 | 11 | 3,6210 | 3,7 | 282468c |
| 2750 | 18,4 | 16,353 | 20,300 | 11 | 3,6577 | 3,8 | 281518 |
| 2751 | 18,4 | 16,450 | 20,332 | 12 | 3,5933 | 4,2 | 281840 |

Der Mittelwerth ist die Verbrennungswärme des Aldehyds beim Siedepunkt, 20,8°. Wenn die Molecularwärme des Dampfes gleich 17,6c gesetzt wird, so findet man

$$f.C_2H_4O = \begin{cases} 281940^c \text{ für Dampf beim Siedepunkt,} \\ 281900 \text{ für Dampf bei } 18^0, \end{cases}$$

und die Bildungswärme des gasförmigen Aldehyds bei 18° wird

$$(C^2, H^4, O) = \begin{cases} 48740^c \text{ bei constantem Druck,} \\ 47870 \text{ bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

---

## 2. Propionaldehyd, $C_3H_6O$.

Das benutzte Präparat siedete bei 49,5° und 761 Mm. Druck und war demnach normales Aldehyd. Wie gewöhnlich wurde dasselbe als Dampf mit etwas Luft ($k_2$) gemischt im Calorimeter verbrannt. Zur Berechnung dient wie gewöhnlich die Formel (14), indem

$$A = 2957,4 \text{ Gramm}$$
$$a = 3$$
$$\varphi = 0,003.g.\left(\frac{t_1 + t_2}{2} - T\right).$$

| No. | $T$ | $t_1$ | $t_2$ | $g$ | $\alpha$ | $k_1$ | $k_2$ | $R_1$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 0 | Min. | Gramm | Liter | Liter | |
| 2752 | 19,1 | 17,243 | 21,224 | 11 | 3,5290 | 3,8 | 0,10 | 441880c |
| 2753 | 19,1 | 17,084 | 21,280 | 12 | 3,7235 | 4,2 | 0,13 | 441370 |
| 2754 | 18,9 | 16,907 | 20,970 | 11 | 3,6030 | 3,4 | 0,12 | 441330 |
| 2755 | 18,7 | 16,669 | 20,606 | 11 | 3,4939 | 3,9 | 0,10 | 440870 |

Die Berechnung giebt für die Temperatur des Dampfes
und für dieselbe gilt also der Mittelwerth 441360[c]. Bei
›r Molecularwärme des Dampfes von 23,9[c] wird die Ver-
nnungswärme

$$f.C_3H_6O = \begin{cases} 441470^c \text{ für Dampf beim Siedepunkt,} \\ 440720 \text{ für Dampf bei } 18.^0 \end{cases}$$

bekannter Weise findet man dann die Bildungswärme des
npfförmigen Propionaldehyds bei 18°

$$(C^3, H^6, O) = \begin{cases} 55240^c \text{ bei constantem Druck,} \\ 53790 \text{ bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

---

## 3. Isobutyraldehyd, $C_4H_8O$.

Der Siedepunkt des untersuchten Körpers war 61,2 (corr.)
772,5 Mm. Druck. Die Versuche wurden ganz wie die-
gen mit Propylaldehyd durchgeführt; auch wird die Formel
die Berechnung derselben die nämliche, nur dass hier *a*
ch 4 zu setzen ist.

| o. | $T$ | $t_1$ | $t_2$ | $g$ | $a$ | $k_1$ | $k_2$ | $R_1$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 0 | Min. | Gramm | Liter | Liter | |
| 56 | 18,0 | 16,177 | 20,254 | 10 | 3,6065 | 3,4 | 0,45 | 598910[c] |
| 57 | 18,0 | 15,885 | 20,044 | 13 | 3,6020 | 4,2 | 0,60 | 602420 |

Für die Temperatur des Dampfes findet man 42°, und für
›e Temperatur gilt demnach die Verbrennungswärme 600660[c].
. einer Molecularwärme des Dampfes von 30[c], wird

$$f.C_4H_8O = \begin{cases} 601210^c \text{ für Dampf beim Siedepunkt,} \\ 599940 \text{ für Dampf bei } 18^0, \end{cases}$$

› Bildungswärme des dampfförmigen Isobutyraldehyds bei
° wird dann

$$(C^4, H^8, O) = \begin{cases} 61340^c \text{ bei constantem Druck,} \\ 59310 \text{ bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

---

## 4. Dimethylketon (Aceton), $CH_3 . CO . CH_3$.

Das Aceton war aus dem Bisulfit dargestellt; es wurde durch scharfe Fractionirung auf constanten Siedepunkt gebracht und zeigte dann 57,0° (corr.) bei 761,7 Mm. Druck. Die Verbrennung bietet keine Schwierigkeiten dar. Der Wasserwerth des Calorimeters war 2957,4 Gramm, und die Berechnung wird wie diejenige der Versuche mit Aldehyd geführt. Die Temperatur des Dampfes, in gewöhnlicher Weise berechnet, wird 48°.

| No. | $T$ | $t_1$ | $t_2$ | $g$ | $a$ | $k_1$ | $k_2$ | $R_1$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 0 | Min. | Gramm | Liter | Liter | |
| 2758 | 19,2 | 17,116 | 21,264 | 12 | 3,6969 | 4,0 | 0,31 | 439080^c |
| 2759 | 19,2 | 17,048 | 21,447 | 12 | 3,9416 | 4,0 | 0,23 | 436850 |

Aus dem für die Temperatur von 48° geltenden Mittelwerth 437970^c und aus der von Regnault bestimmten Molecularwärme des Dampfes, 23,9^c, folgt dann für die Verbrennungswärme des Acetons

$$f . C_3 H_6 O = \begin{cases} 438180^c \text{ für Dampf beim Siedepunkt.} \\ 437250 \text{ für Dampf bei } 18^0. \end{cases}$$

Eine Vergleichung dieser Zahlen mit der Verbrennungswärme der Bestandtheile des Acetons, 495960^c, giebt die Bildungswärme desselben, und so wird denn die Bildungswärme des Dimethylketons als Dampf bei 18°

$$(C^3, H^6, O) = \begin{cases} 58710^c \text{ bei constantem Druck,} \\ 57260 \text{ bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

---

## 5. Methylpropylketon, $CH_3 . CO . C_3 H_7$.

Auf konstanten Siedepunkt gebracht zeigte das Methylpropylketon bei 757 Mm. Druck den Siedepunkt 101,3° (corr.). Der Verbrennungsversuch wird wie gewöhnlich durchgeführt;

der Wasserwerth ist 2957,4 Gramm, und die Berechnung folgt wie vorher aus der Formel 14. Für $\varphi$ ist hier

$$\varphi = 0{,}003\,g\left(\frac{t_1 + t_2}{2} + 0{,}31 - T\right)$$

zu setzen.

| No. | $T$ | $t_1$ | $t_2$ | $g$ | $\alpha$ | $k_1$ | $k_2$ | $R_1$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 0 | Min. | Gramm | Liter | Liter | |
| 2760 | 20,0 | 17,582 | 21,768 | 12 | 3,6046 | 4,45 | 0,48 | 756920^c^ |
| 2761 | 18,3 | 16,212 | 20,141 | 12 | 3,3975 | 4,60 | 0,46 | 756020 |

Aus der beobachteten Verbrennungswärme des Dampfes, dessen Temperatur sich zu 80,7° herausstellt, und einer Molecularwärme desselben gleich 36,3$^c$ folgt dann

$$f.\,C_5H_{10}O = \begin{cases} 757220^c \text{ für Dampf beim Siedepunkt,} \\ 754190 \text{ für Dampf bei } 18^0. \end{cases}$$

Die Verbrennungswärme der Bestandtheile ist 826600$^c$, und so wird dann die Bildungswärme des Methylpropylketons

$$(C^5, H^{10}, O) = \begin{cases} 72410^c \text{ bei constantem Druck,} \\ 69400 \text{ bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

---

## VIII.
## Säuren.

### 1. Ameisensäure, $CH_2O_2$.

Bekanntlich wollte es Favre und Silbermann nicht gelingen die Ameisensäure calorimetrisch zu verbrennen, da die Flamme stets erlöschte. Sie geben nur das Resultat eines einzelnen, jedoch misslungenen Versuches, nach welchem die Wärmeentwicklung der Verbrennung von flüssiger Ameisensäure durch Sauerstoff zu gasförmiger Kohlensäure und flüssigem Wasser 96000$^c$ betragen sollte. Die Verfasser erkennen selbst die grosse Unsicherheit dieses Werthes, welchen sie deshalb

auch nur mit Vorbehalt mittheilen (vergl. Ann. chim. phys. (3) Bd. **34**, S. 438).

Gleichwohl benutzte Herr Berthelot im Jahre 1869 diesen Werth als Grundlage für eine Reihe von Berechnungen, deren Resultate folglich ebenfalls höchst unsicher werden mussten (vergl. Ann. chim. phys. (4) Bd. **18**, S. 24—57).

Dadurch wurde ich veranlasst, die Oxydationswärme der Ameisensäure auf anderem Wege zu messen, und zwar benutzte ich dazu die Oxydation von ameisensaurem Kali durch übermangansaures Kali in verdünnten Lösungen, wodurch ersteres ganz zu kohlensaurem Kali oxydirt wird. Im Jahre 1872 publicirte ich die Resultate dieser Untersuchung in den Berichten der Deutschen chem. Gesellschaft zu Berlin, Bd. 5, S. 957 ff., aus welchen anstatt der oben angegebenen $96000^c$ eine Oxydationswärme von nur $60193^c$ hervorging.

Selbstverständlich wurden dadurch die aus dem Werthe $96000^c$ abgeleiteten theoretischen Resultate Berthelot's ganz unhaltbar, und derselbe wiederholte deshalb meine Versuche mit einer vermeintlichen Verbesserung der Methode. Die im Jahre 1873 von Herrn Berthelot publicirten Resultate (Bull. soc. chim. (2) Bd. **20**, S. 110, vergl. Ann. chim. phys. (5) Bd. 5, S. 310 ff.) gaben eine Oxydationswärme von $69900^c$.

Als ich in meinen thermochemischen Untersuchungen über organische Körper weiter fortgeschritten war, versuchte ich die Verbrennungswärme der Ameisensäure direkt zu messen, um einen endgiltigen Werth festzustellen. Wie wir unten sehen werden, gelang es vollständig, die Ameisensäure als Dampf ebenso wie andere organische Körper direkt in einer Sauerstoffatmosphäre zu verbrennen. Aus sieben Versuchen, welche im Jahre 1880 durchgeführt wurden, und in welchen etwa 23,7 Gramm Ameisensäure zur Verbrennung kamen, folgt eine Verbrennungswärme von $63830^c$ für die flüssige Säure bei 18°. Etwa vier Jahre später habe ich das Resultat revidirt, und aus zwei Versuchen, in welchen etwa 9,4 Gramm Ameisensäure verbrannt wurden, folgt als Verbrennungswärme der flüssigen Säure $64220^c$; der Unterschied beträgt nur $390^c$ oder etwa ½ Procent derselben. Man kann demnach die Verbrennungswärme mit grosser Zuverlässlichkeit gleich $64020^c$ setzen. Der Werth liegt

zwischen den beiden auf nassem Wege indirekt gefundenen und weicht um 3830[c] von der meinigen, um 5880[c] von der von Herrn Berthelot angegebenen Zahl ab. —

Wegen der geringen Wärmemenge, welche bei der Verbrennung der Ameisensäure entwickelt wird, ist die Flamme sehr zum Erlöschen geneigt. Das Erlöschen wird aber dadurch ganz vermieden, dass man eine kleine Spirale von ganz dünnem Platindraht in der Flamme befestigt; durch diese einfache Vorrichtung wurde die Verbrennung des Ameisensäuredampfes zu einem der am leichtesten durchführbaren Processe, und mein Apparat erforderte hierbei sonst keine Aenderung; die Platinspirale wurde nur in die aus dünnem Platinblech gebildete Brenneröffnung des Universalbrenners eingeschoben.

Die für die Untersuchung benutzte Säure wurde wiederholt krystallisirt und von dem flüssig gebliebenen Theil abgetrennt, bis sie ganz erstarrte. In der ersten Versuchsgruppe wurde die Verbrennungswärme beim Siedepunkte der Säure direkt gemessen. Die Brennöffnung hatte für diese Versuche etwa 2,5 Mm. Durchmesser. Zur Berechnung dient die gewöhnliche Formel (14) indem

$$A = 1953{,}5 \text{ Gramm}$$
$$a = 1$$
$$\varphi = 0{,}0029\, g\left(\frac{t_1 + t_2}{2} + 0{,}36 - T\right).$$

| No. | $T$ | $t_1$ | $t_2$ | $g$ | $a$ | $k_1$ | $R$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 0 | Min. | Gramm | Liter | |
| 2762 | 19,5 | 18,925 | 20,478 | 5 | 1,9086 | 1,80 | 70710[c] |
| 2763 | 20,4 | 18,982 | 21,726 | 8 | 3,3717 | 2,70 | 70580 |
| 2764 | 19,0 | 17,481 | 20,485 | 10,5 | 3,6894 | 2,60 | 70600 |
| 2765 | 19,0 | 17,625 | 20,226 | 9,5 | 3,2067 | 3,20 | 70420 |
| 2766 | 19,4 | 18,067 | 20,537 | 13 | 3,0325 | 3,20 | 70810 |
| 2767 | 18,4 | 16,994 | 19,929 | 10 | 3,6222 | 3,05 | 70360 |
| 2768 | 18,4 | 16,808 | 19,975 | 13 | 3,9067 | 4,05 | 70460 |

Mit Ausnahme des ersten Versuches war also das Gewicht der in jedem Versuche gebildeten Kohlensäure drei bis vier

Gramm. Der Mittelwerth, 70560$^c$, ist also die Verbrennungswärme des Dampfes der Ameisensäure beim Siedepunkt.

In der zweiten, vier Jahre später ausgeführten Gruppe von Versuchen wurde dem Dampf wie gewöhnlich eine geringe Menge Luft ($k_2$) beigefügt. Das Calorimeter hatte den Wasserwerth 2957,4 Gramm, und in der Formel (14) für die Berechnung ist demnach

$$A = 2957{,}4 \text{ Gramm}$$
$$a = 1$$
$$\varphi = 0{,}003\, g\left(\frac{t_1 + t_2}{2} - T\right).$$

| No. | $T$ | $t_1$ | $t_2$ | $g$ | $a$ | $k_1$ | $k_2$ | $R_1$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 0 | Min. | Gramm | Liter | Liter | |
| 2769 | 18,2 | 16,946 | 19,415 | 13 | 4,5417 | 2,40 | 0,64 | 70930$^c$ |
| 2770 | 18,2 | 16,977 | 19,387 | 13 | 4,4410 | 2,40 | 0,64 | 70760 |

In jedem Versuche wurden etwa 4,5 Gramm Kohlensäure gebildet. Die für ein Molecül berechnete Wärmemenge, 70850$^c$, entspricht einer Temperatur des Dampfes von 93$^0$, und man findet, wenn die Molecularwärme desselben gleich 16,6$^c$ gesetzt wird, dass die Verbrennungswärme beim Siedepunkt 70950$^c$ betragen würde. Oben fanden wir 70560$^c$; die beiden Versuchsreihen stimmen demnach gut überein, und ich setze deshalb die Verbrennungswärme der Ameisensäure

$$f.\,CH_2O_2 = \begin{cases} 70750^c \text{ für Dampf beim Siedepunkt,} \\ 69390 \text{ für Dampf bei } 18^0; \end{cases}$$

die Bildungswärme wird dann für dampfförmige Ameisensäure bei 18$^0$

$$(C, H^2, O^2) = \begin{cases} 95930^c \text{ bei constantem Druck,} \\ 95350 \text{ bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

Da die latente Wärme des Ameisensäuredampfes beim Siedepunkte nach Ogier, Compt. rend. Bd. 92, S. 672, 4770$^c$ und [illegible]e mittlere moleculare Wärmecapacität der flüssigen Säure [illegible]en 20$^0$ und dem Siedepunkte nach v. Reis, Annalen der

hysik (2) Bd. 13, S. 447 ff., 24,2$^c$ beträgt, so wird die Verrennungswärme der flüssigen Ameisensäure bei 18$^0$

$$70750^c - 4770^c - (99^0 - 18^0)\,24{,}2^c = 64020^c,$$

rie ich schon oben angegeben habe.

---

## 2. Essigsäure, $C_2 H_4 O_2$.

Für die Untersuchung wurde Essigsäure, welche beim Abkühlen ganz erstarrte, benutzt. Der Dampf derselben wurde wie gewöhnlich mit einer geringen Menge Luft verdünnt und die Verbrennung wie die der Ameisensäure geleitet; auch hier ist es zweckmässig eine feine Platinspirale in der Flamme anzubringen. Die Berechnung wird wie gewöhnlich nach der Formel (14) ausgeführt, indem folgende Werthe benutzt werden:

$$A = 2957{,}4 \text{ Gramm}$$
$$a = 2$$
$$\varphi = 0{,}0026\,.\,g\left(\frac{t_1 + t_2}{2} + 0{,}55 - T\right).$$

| No. | $T$ | $t_1$ | $t_2$ | $g$ | $\alpha$ | $k_1$ | $k_2$ | $R_1$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 0 | Min. | Gramm | Liter | Liter | |
| 2771 | 19,7 | 17,360 | 20,865 | 13 | 4,0184 | 3,7 | 0,40 | 227500$^c$ |
| 2772 | 19,7 | 17,565 | 20,810 | 12 | 3,7290 | 3,9 | 0,30 | 227270 |
| 2773 | 19,6 | 17,490 | 20,613 | 11 | 3,5801 | 3,5 | 0,25 | 227700 |

Der Mittelwerth 227490$^c$ gilt für die Temperatur des Dampfes oder etwa 7$^0$ unter dem Siedepunkt. Wenn nun die Molecularwärme derselben zu 23$^c$ angenommen wird, so folgt für die Verbrennungswärme des Dampfes

$$f.C_2 H_4 O_2 = \begin{cases} 227650^c & \text{für Dampf beim Siedepunkt,} \\ 225350 & \text{für Dampf bei } 18^0, \end{cases}$$

und folglich wird die Bildungswärme der Essigsäure als Dampf bei 18$^0$

$$(C^2, H^4, O^2) = \begin{cases} 105290^c & \text{bei constantem Druck,} \\ 104130 & \text{bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

---

## 3. Propionsäure, $C_3H_6O_2$.

Zwei Präparate habe ich untersucht; die zuerst untersuchte Propionsäure war aus Propylalkohol dargestellt, siedete bei 139,0° (corr. 141,0°) und 757 Mm. Druck. Die Versuche werden ganz wie die mit der Essigsäure berechnet, nur dass man hier $a = 3$ setzen muss, weil das Molecül drei Atome Kohlenstoff enthält.

| No. | $T$ | $t_1$ | $t_2$ | $g$ | $a$ | $k_1$ | $k_2$ | $R_1$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 0 | Min. | Gramm | Liter | Liter | |
| 2774 | 20,0 | 17,814 | 21,184 | 12 | 3,3745 | 3,7 | 0,30 | 390870c |
| 2775 | 20,0 | 17,674 | 21,390 | 12 | 3,7197 | 3,8 | 0,45 | 390400 |
| 2776 | 20,0 | 17,656 | 21,160 | 11 | 3,5016 | 3,6 | 0,40 | 391200 |

Der Mittelwerth ist 390820c; die Temperatur des Dampfes ist zufolge der Berechnung 12,3° unterhalb dem Siedepunkt, und für die Molecularwärme des Dampfes folgt 29c. Man findet dann die Verbrennungswärme des Dampfes beim Siedepunkt gleich 391180c.

Zwei Jahre später untersuchte ich eine andere Probe von Propionsäure, die aus Propionitril dargestellt war, und zwar mit demselben Apparate; das Resultat geht aus den folgenden Daten hervor:

| No. | $T$ | $t_1$ | $t_2$ | $g$ | $a$ | $k_1$ | $k_2$ | $R_1$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 0 | Min. | Gramm | Liter | Liter | |
| 2777 | 19,1 | 16,636 | 21,206 | 14 | 4,5857 | 3,90 | 1,28 | 388420c |
| 2778 | 18,9 | 16,639 | 21,219 | 13 | 4,6077 | 3,60 | 1,15 | 388180 |

Für die Temperatur des Dampfes findet man 23° unter dem Siedepunkt und folglich wird die Verbrennungswärme bei demselben 388990c. Oben fanden wir einen um 2190c oder etwa ½ Procent höheren Werth. Möglicherweise ist der letzte Werth der Wahrheit näher als ersterer, weil die Darstellung

ıs dem Nitril mehr die Reinheit des Präparates verbürgt; ı aber die beiden Resultate nur wenig verschieden sind, əhme ich den Mittelwerth und setze

$$f.\,C_3H_6O_2 = \begin{cases} 390080^c \text{ für Dampf beim Siedepunkt,} \\ 386510 \text{ für Dampf bei } 18^0. \end{cases}$$

ie Bildungswärme des Dampfes bei 18⁰ wird dann

$$(C^3, H^6, O^2) = \begin{cases} 109450^c \text{ bei constantem Druck,} \\ 107710 \text{ bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

---

## 4. Essigsäureanhydrid, $(C_2H_3O)_2O$.

Essigsäureanhydrid wurde im Universalbrenner in gewöhnlicher Weise durch Luft vergast und im Calorimeter verbrannt. Die Berechnung der Versuche folgt aus der Formel 14 oder 24; der Wasserwerth des Calorimeters ist 2957,4 Gramm und

$$\varphi = 0{,}003\left(\frac{t_1 + t_2}{2} + 0{,}30 - T\right)g.$$

| No. | $T$ | $t_1$ | $t_2$ | $g$ | $a$ | $k_1$ | $k_2$ | $R$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 0 | Min. | Gramm | Liter | Liter | |
| 2779 | 19,4 | 17,105 | 21,090 | 14 | 4,4955 | 4,00 | 0,66 | 462310ᶜ |
| 2780 | 19,6 | 17,478 | 20,013 | 9 | 2,8302 | 2,80 | 0,55 | 464410 |

Da der Siedepunkt des Anhydrids 137,9⁰ ist, so wird die Temperatur des verbrannten Dampfes in der Seite 35 angegebenen Weise berechnet; man findet dann für die zwei Versuche resp. 114,5 und 109,7⁰. Die gefundene mittlere Verbrennungswärme 463360ᶜ gilt folglich für die Temperatur 112⁰; wird nun die Molecularwärme des Dampfes gleich 35ᶜ gesetzt, so folgt die Verbrennungswärme des Essigsäureanhydrids

$$f.(C_2H_3O)_2O = \begin{cases} 464270^c \text{ für Dampf beim Siedepunkt,} \\ 460070 \text{ für Dampf bei } 18^0, \end{cases}$$

und die Bildungswärme des Körpers als Dampf bei 18° wird dann

$$(C^4, H^6, O^3) = \begin{cases} 132850^c \text{ bei constantem Druck,} \\ 130820 \text{ bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

---

IX.

# Schwefelverbindungen.

---

## 1. Untersuchungsmethode.

Die schwefelhaltigen organischen Verbindungen wurden wie die übrigen flüchtigen organischen Körper im Sauerstoff des Calorimeters verbrannt. Insofern sie nicht gasförmig sind, wurden sie in gewöhnlicher Weise im Universalbrenner durch einen 50 Procent sauerstoffhaltigen Luftstrom vergast. Die Verbrennungsprodukte sind Kohlensäure, Wasser, schweflige Säure und Schwefelsäure.

Der Verbrennungsraum enthielt gewöhnlich zehn Gramm Wasser, welches den grössten Theil der Schwefelsäure und einen geringen Theil der schwefligen Säure zurückhielt. Der Rest geht mit den übrigen Verbrennungsprodukten aus dem Calorimeter zu den Absorptionsapparaten. Erst durchstreicht der Luftstrom einen kleinen Kolben mit krystallisirtem Jod, theilweise in Jodkaliumlösung gelöst; die Menge des Jod richtet sich nach dem Gehalt der Körper an Schwefel; in den Versuchen mit Schwefelwasserstoff war für jeden Versuch eine Jodmenge von 11—12 Gramm nothwendig, für Schwefeldiäthyl dagegen nur 3—4 Gramm; das Volumen der zehnprocentigen Jodkaliumlösung betrug etwa 30 Cubiccentimeter. Nachdem der Luftstrom seine schweflige Säure an die Jodlösung und auch den grössten Theil der als Dampf oder Nebel fortgeführten Schwefelsäure abgegeben hat, geht er durch eine Liebig'sche Kugelröhre mit einer schwachen Lösung von Jod in Jodkalium, welche gleichzeitig als Kontrolle für die vollständige Absorption dient. Um den Schwefelsäure-Nebel völlig zu entfernen, wird der Luftstrom dann durch eine in dem erweiterten Theil der Leitungsröhre

angebrachte, etwa zwei Centimeter hohe Schicht von fein gepulvertem Chlorkalium geführt, wodurch die Luft völlig nebelfrei wird. Alsdann geht dieselbe durch die Trockenröhren zu dem für die Kohlensäure bestimmten Absorptionsapparate wie in den übrigen Versuchen.

Ein Theil des Schwefels befindet sich folglich nach der Verbrennung als eine Lösung von Schwefelsäure und schwefliger Säure im Verbrennungsraume des Calorimeters; der Rest desselben, welcher das Calorimeter als gasförmige, schweflige Säure und als Schwefelsäuredampf verlassen hat, ist von der Jodlösung aufgenommen und dort zu Schwefelsäure oxydirt. Die Menge des Schwefels von einem jeden dieser vier Verbrennungsproducte muss besonders gemessen werden und erreicht man dieses in folgender Weise: Nach dem Versuche wird der Verbrennungsraum und die spiralförmige Röhre des Calorimeters, welche, wie bekannt, ganz aus Platin gefertigt sind, mit Wasser ausgespült; in der wässrigen Lösung der beiden Säuren wird alsdann durch Zusatz einer Jodlösung von bekannter Stärke die Menge der schwefligen Säure bestimmt; in Molecülen ausgedrückt sei dieselbe $s_1$. Alsdann wird die Lösung durch Natronlösung titrirt (alle Titrirungen werden hier wie überall in meinen Arbeiten mit Hülfe der Waage ausgeführt, die Flüssigkeitsmengen folglich dem Gewichte und nicht dem Volumen nach bestimmt); die Säuremenge in Molecülen ausgedrückt sei $b$. Da nun durch Oxydation der schwefligen Säure zu Schwefelsäure für jedes Molecül zwei Molecüle Jodwasserstoffsäure gebildet werden, so wird die Menge der Schwefelsäure, welche vor Oxydation der schwefligen Säure zugegen war

$$s_2 = b - 2\,s_1.$$

In gleicher Weise wird die ausserhalb des Calorimeters aufgefangene Säure bestimmt; die Absorptionsapparate werden entleert und sämmtliche Leitungsrohre ausgespült. Durch unterschwefligsaures Natron wird die Menge des freien Jods bestimmt; wird diese von der Menge des für den Versuch abgewogenen Jods abgezogen, so findet man diejenige Menge, welche zur Oxydation der entstandenen schwefligen Säure

verwendet worden ist; wir wollen den Unterschied, in Molecülen Jod ausgedrückt, durch $s_3$ angeben; er ist folglich auch die Menge der gebildeten schwefligen Säure in Molecülen. Schliesslich wird die Flüssigkeit mit Natronlauge titrirt; die Menge der zur Neutralisation benutzten Flüssigkeit, in Aequivalenten angegeben, sei $d$, alsdann wird die Menge der ursprünglichen Schwefelsäure

$$s_4 = d - 2\,s_3.$$

In den Verbrennungsproducten treten dann folgende Bestandtheile auf

| | | |
|---|---|---|
| $s_1$ Molecüle schweflige Säure | } im Calorimeter als wässrige Lösung | |
| $s_2$ „ Schwefelsäure | | |
| $s_3$ „ schweflige Säure | } ausserhalb des Calorimeters. | |
| $s_4$ „ Schwefelsäuredampf | | |

Die Summe derselben giebt die totale Menge des Schwefels in Atomen ausgedrückt. Wenn nun die untersuchte Verbindung $a$ Atome Kohlenstoff auf ein Atom Schwefel enthält, und die durch die Verbrennung gebildete Kohlensäuremenge $\alpha$ Gramm ausmacht, so muss für die Verbrennung des reinen Körpers sich folgendes Verhältniss herausstellen

$$\frac{\alpha}{44\,.\,a} = s_1 + s_2 + s_3 + s_4\,,$$

und man hat folglich in der gleichzeitigen Bestimmung des Schwefels und des Kohlenstoffs der Verbrennungsproducte eine Kontrolle für die Reinheit des benutzten Körpers.

Die Verbrennungswärme des Körpers wird nun unter der Voraussetzung, dass die Verbrennungsproducte Kohlensäure, Wasser, Stickstoff und gasförmige schweflige Säure sind, berechnet; die beobachtete Verbrennungswärme bedarf deshalb einiger Berichtigungen. Die Absorptionswärme der schwefligen Säure beträgt (vgl. Bd. II, S. 403) für ein Molecül 7700$^c$. Die Wärmetönung der Oxydation von gasförmiger, schwefliger Säure und Lösung der gebildeten Schwefelsäure in Wasser d. h. $(SO^2, O, Aq)$ ist 71330$^c$ für eine grosse Wassermenge; hier ist wegen der beschränkten Wassermenge 69000$^c$ zu setzen. Der Schwefelsäuredampf konnte wohl als Schwefelsäurehydrat an

gesehen werden, die Wärmetönung bei der Bildung desselben aus gasförmiger schwefliger Säure ist 53430c. Die beobachtete Verbrennungswärme ist folglich um

$$7700^c . s_1 + 69000^c . s_2 + 53430^c . s_4 = P \;.\;.\;.\;.\;. \quad (35)$$

grösser als die theoretische. Durch Division dieser Grösse mit dem Wasserwerth des Calorimeters findet man die durch diese Nebenwirkungen hervorgebrachte Temperaturerhöhung; sie beträgt je nach der Art des Körpers 1 bis 2 Procent der Verbrennungswärme; dieselbe ist in den Tabellen mit $p$ angegeben, folglich wird

$$p = \frac{P}{A} \;.\;.\;.\;.\;.\;.\;.\;.\;.\;.\;.\;.\;.\;.\;. \quad (36)$$

Sonst ist die Berechnung der Versuche dieselbe wie vorher, und die allgemeine Formel für die Berechnung der Verbrennungswärme wird folglich für eine nach der Formel

$$C_a H_b N_e S$$

zusammengesetzte Verbindung

$$R_1 = (t_2 - t_1 + \varphi + v - p) A . \frac{44 . a}{\alpha} + \lambda - \psi ; \;.\;.\;.\;. \quad (37)$$

da der Wasserwerth, A, des Calorimeters in allen Versuchen 2957,4 Gramm ausmacht, so wird hier

$$\varphi = 0{,}003 . g \left( \frac{t_1 + t_2}{2} - T \right)$$
$$v = 0{,}000155 \, (k_1 + k_2) \, t_c$$
$$\lambda = \left( \frac{e}{2} - \frac{b}{4} \right) l_c .$$

Für gasförmige Verbindungen ist $\psi$ gleich Null, für solche, welche zur Vergasung erhöhte Temperatur erfordern, wird $\psi$ nach den Seite 33 ff. entwickelten Principien berechnet. Im letzten Falle erhält man die Verbrennungswärme für die Temperatur des Dampfes, und dieselbe wird dann wie vorher (vgl. Seite 37 ff.) für die Temperatur von 18° berechnet.

## 2. Schwefelwasserstoff, $SH_2$.

Meine Bestimmung der Verbrennungswärme des Schwefels (vgl. Bd. II Seite 244 ff.) bezieht sich auf den rhombischen Schwefel; der gefundene Werth, 71080[c], bildet die Grundlage aller übrigen in der Tabelle Bd. II Seite 403—404 für Schwefel enthaltenen Werthe; nur der Schwefelwasserstoff bildet eine Ausnahme. Die Bildungswärme dieses Körpers wurde nämlich aus der durch die Zersetzung von Schwefelwasserstoff durch Jod in Jodwasserstofflösung entwickelten Wärmemenge berechnet; da der durch die Reaction ausgeschiedene Schwefel eine gelbe elastische Masse bildet und folglich nicht in demselben Zustande sich befindet wie derjenige, für welche die übrigen auf Schwefel sich beziehenden Werthe gültig sind, habe ich die Gelegenheit benutzt, um die Verbrennungswärme des Schwefelwasserstoff zu bestimmen und aus derselben die Bildungswärme der Verbindung zu berechnen, um auch diesen Werth sowohl mit den früheren als den folgenden direkt vergleichbar zu machen und damit eine Continuität zwischen allen Resultaten zu erreichen.

Der benutzte Schwefelwasserstoff wurde aus reinem Baryumsulfhydrat durch Chlorwasserstoffsäure entwickelt; dann getrocknet und in den Quecksilbergasbehälter gebracht. Die Producte der Verbrennung sind in der Tabelle mit $s_1$, $s_2$, $s_3$ und $s_4$ angegeben, ihre Summe ist $s$.

| No. | $T$ | $g$ | $k$ | $t_1$ | $t_2$ | $\varphi$ | $t_2 - t_1 + \varphi + v$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | Min. | Liter | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 2781 | 19,6 | 9 | 2,85 | 18,007 | 19,822 | −0,019 | 1,804 |
| 2782 | 19,5 | 14 | 4,50 | 17,848 | 20,347 | −0,017 | 2,496 |

$$\left.\begin{array}{lll} s_1 = 0{,}00276 \text{ Mol.} & SO_2\,Aq \\ s_2 = 0{,}00320 & SO_3\,Aq \\ s_3 = 0{,}08302 & SO_2 \\ s_4 = 0{,}00150 & SO_4\,H_2 \end{array}\right\} \Sigma s = 0{,}09048 \text{ Mol.}$$

Aus diesen Grössen findet man nach der Formel (35) für $P$ oder die durch die Nebenwirkungen hervorgebrachte Wärmemenge 336$^c$, und da der Wasserwerth 2957,4 ist, so wird $p = 0{,}114^0$. Die wahre Verbrennungswärme wird dann auf ein Molecül Schwefelwasserstoff berechnet

$$R = (\Sigma[t_2 - t_1 + \varphi + v] - p)\,\frac{2957{,}4}{0{,}0948} - \tfrac{1}{2}\,l_c = 136710^c.$$

Die Verbrennungswärme für ein Mol. $SH_2$ wird folglich, wenn aller Schwefel in gasförmige schweflige Säure übergeführt wird

$$f.SH_2 = 136710.$$

Nun ist die Bildungswärme der Producte

$$(H^2, O) + (S, O^2) = 68360^c + 71080^c = 139440^c,$$

und man findet dann für die Bildungswärme des Schwefelwasserstoff

$$(S, H^2) = 2730^c$$

wenn die Bildung aus Wasserstoff und rhombischem Schwefel stattfindet. Aus den Bd. II, S. 60 ff. beschriebenen Versuchen über die Wärmetönung der Zersetzung von Schwefelwasserstoff durch Jodlösung wurde die Bildungswärme des Schwefelwasserstoffs gleich 4740$^c$ gefunden; welcher Werth sich aber auf den weichen Zustand des Schwefels bezieht und jedenfalls etwas höher als jener auffallen muss; gross ist der Unterschied nicht.

---

## 3. Methylmercaptan, $CH_3.SH$.

Die Reindarstellung des Methylmercaptans wurde in der von Claesson angegebenen Weise durchgeführt. Eine Lösung von Bleiacetat wurde durch Methylmercaptan niedergeschlagen, der Niederschlag mit siedendem Wasser solange ausgewaschen, bis er geruchlos wurde und alsdann durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure zersetzt. Das Gas wurde getrocknet, in den

Quecksilberbehälter gebracht, und alsdann die Verbrennung in der oben beschriebenen Weise unterworfen, indem gleichzeitig die Menge der Kohlensäure und des Schwefels der Verbrennungsproducte bestimmt wurde. In den beiden Versuchen wurden folgende Mengen gefunden:

| | ad. No. 2783 | 2784 |
|---|---|---|
| $s_1$ | 0,00173 Mol. | 0,00168 Mol. |
| $s_2$ | 0,00163 | 0,00139 |
| $s_3$ | 0,02600 | 0,02466 |
| $s_4$ | 0,00058 | 0,00036 |
| $\Sigma . s$ | 0,02994 Mol. | 0,02809 Mol. |
| $\frac{a}{44}$ | 0,02987 | 0,02794 |

In dem ersten Versuche wurde folglich 0,02994 Molecüle schweflige Säure nnd Schwefelsäure gebildet, während die Verbrennung gleichzeitig 0,02987 Molecüle Kohlensäure gab; der zweite Versuch zeigt eine ähnliche Uebereinstimmung, und die verbrannte Verbindung enthielt demzufolge ein Atom Schwefel auf ein Atom Kohlenstoff. Die Verbrennungswärme geht aus der folgenden Tabelle hervor.

| No. | $T$ | $t_1$ | $t_2$ | $g$ | $a$ | $k_1$ | $p$ | $R$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 0 | Min. | Gramm | Liter | 0 | |
| 2783 | 19,6 | 18,028 | 21,091 | 13 | 1,3144 | 4,40 | 0,053 | 298940$^c$ |
| 2784 | 20,3 | 18,948 | 21,808 | 12 | 1,2292 | 3,70 | 0,044 | 298680 |

Da das Methylmercaptan gasförmig ist, so giebt der Versuch direkt die Verbrennungswärme der Verbindung; dieselbe ist dann

$$f.\, CH_4 S = 298810^c,$$

und da die Bildungswärme der Producte

$$(C, O^2) + 2(H^2, O) + (S, O^2) = 304760^c$$

so wird diejenige des gasförmigen Methylmercaptans bei 18⁰

$$(C, H^4, S) = \begin{cases} 5950^c \text{ bei constantem Druck,} \\ 5370 \text{ bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

Diese Werthe gelten selbstverständlich für die Bildung Körpers aus festem, rhombischem Schwefel.

---

## 4. Aethylmercaptan, $C_2H_5 . SH$.

Aethylmercaptan wurde wie die entsprechende Methylverdung nach der von Claesson mitgetheilten Methode rein gestellt, d. h. durch Zersetzung der Bleiverbindung mit Chlorsserstoffsäure. Die Reinheit des Products folgt aus einer rgleichung der Schwefel- und Kohlenstoffmenge der Vernnungsproducte. In den Versuchen No. 2785—86 wurde Schwefelmenge gemeinschaftlich bestimmt.

| | No. 2785—86 | 2787 |
|---|---|---|
| $s_1$ | 0,00126 Mol. | 0,00131 Mol. |
| $s_2$ | 0,00232 | 0,00105 |
| $s_3$ | 0,03780 | 0,01751 |
| $s_4$ | 0,00195 | 0,00048 |
| $\Sigma . s$ | 0,04333 Mol. | 0,02035 Mol. |
| $\frac{a}{88}$ | 0,04378 | 0,02036 |

Wird das Gewicht der durch die Verbrennung gebildeten hlensäure $a$ durch 88 dividirt, so findet man die Anzahl lecüle Aethylmercaptan; dieselbe stimmt mit der gefundenen iwefelmenge, die für jeden Versuch $\Sigma . s$ Atome ausmacht, rein. Die Verbindung wurde im Universalbrenner durch eine inge Luftmenge ($k_2$) vergast.

| No. | $T$ | $t_1$ | $t_2$ | $g$ | $a$ | $k_1$ | $k_2$ | $R$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 0 | Min. | Gramm | Liter | Liter | |
| 2785 | 18,0 | 16,644 | 19,892 | 10 | 1,8536 | 3,15 | 0,55 | 455680c |
| 2786 | 18,0 | 16,609 | 20,160 | 12 | 1,9995 | 4,10 | 0,68 | |
| 2787 | 20,0 | 18,393 | 21,556 | 15 | 1,7917 | 4,25 | 0,20 | 455620 |

Die Verbrennungswärme des dampfförmigen Aethylmercaptans wird folglich bei etwa $18^0$

$$f.\,C_2H_5.SH = 455650^c,$$

und daraus findet man für die Bildungswärme der Verbindung als gasförmig bei $18^0$

$$(C^2, H^6, S) = \begin{cases} -14430^c \text{ bei constantem Druck,} \\ -13270 \text{ bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

---

## 5. Dimethylsulfid, $(CH_3)_2S$.

Nach der von Claesson angegebenen Methode, Rectification über Kalihydrat und methylschwefelsaures Kali, wurde das Dimethylsulfid rein dargestellt; sein Siedepunkt war $35^0$. Eine Vergleichung der durch die Verbrennung entstandenen Kohlensäure und der Oxydationsproducte des Schwefels ist in der folgenden Tabelle enthalten.

| | ad No. 2788—89 | 2790 | 2791 |
|---|---|---|---|
| $s_1$ | 0,00110 Mol. | 0,00012 Mol. | 0,00012 Mol. |
| $s_2$ | 0,00270 | 0,00112 | 0,00119 |
| $s_3$ | 0,04038 | 0,01906 | 0,01970 |
| $s_4$ | 0,00133 | 0,00054 | 0,00028 |
| $\Sigma.s$ | 0,04551 Mol. | 0,02084 Mol. | 0,02129 Mol. |
| $\frac{a}{88}$ | 0,04527 | 0,02075 | 0,02143 |

Die Verbindung enthielt folglich für je zwei Atome Kohlenstoff ein Atom Schwefel. In den beiden letzten Versuchen wurde kein Wasser in den Verbrennungsraum gebracht; deshalb ist *s*, d. h. die Menge der im Calorimeter absorbirten schwefligen Säure, nur gering. Die Verbindung wurde wie gewöhnlich im Universalbrenner vergast.

| No. | $T$ | $t_1$ | $t_2$ | $g$ | $\alpha$ | $k_1$ | $k_2$ | $R$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 0 | Min. | Gramm | Liter | Liter | |
| 2788 | 19,0 | 16,991 | 20,368 | 10 | 1,9008 | 3,35 | 0,69 | 457710$^c$ |
| 2789 | 19,0 | 16,868 | 20,590 | 11 | 2,0833 | 4,15 | 0,80 | |
| 2790 | 20,0 | 18,577 | 21,812 | 12 | 1,8256 | 3,90 | 0,25 | 458520 |
| 2791 | 19,6 | 18,193 | 21,511 | 12 | 1,8859 | 3,68 | 0,22 | 455840 |

Der Mittelwerth giebt die Verbrennungswärme für die Verbindung im gasförmigen Zustande bei etwa 18$^0$, folglich ist

$$f.(C\,H_3)_2\,S = 457350^c,$$

und so wird dann die Bildungswärme des Dimethylsulfids als Dampf bei 18$^0$

$$(C^2, H^6, S) = \begin{cases} 12730^c \text{ bei constantem Druck,} \\ 11570 \text{ bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

## 6. Diäthylsulfid, $(C_2\,H_5)_2 . S$.

Das Diäthylsulfid wurde durch Destillation mit Kalihydrat und äthylschwefelsaurem Kali gereinigt; der Siedepunkt war 91,5$^0$. Die Verbrennung wurde ganz wie die der entsprechenden Methylverbindung durchgeführt. Die Versuchsdaten sind in den folgenden Tabellen enthalten.

| | ad No. 2792 | 2793 |
|---|---|---|
| $s_1$ | 0,00002 Mol. | 0,00005 Mol. |
| $s_2$ | 0,00085 | 0,00076 |
| $s_3$ | 0,01109 | 0,01260 |
| $s_4$ | 0,00036 | 0,00024 |
| $\Sigma s$ | 0,01232 Mol. | 0,01365 Mol. |
| $\frac{\alpha}{176}$ | 0,01235 | 0,01369 |

| No. | $T$ | $t_1$ | $t_2$ | $g$ | $\alpha$ | $k_1$ | $k_2$ | $R$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 0 | Min. | Gramm | Liter | Liter | |
| 2792 | 20,9 | 18,951 | 22,209 | 10 | 2,1733 | 3,30 | 0,54 | 773630^c |
| 2793 | 19,6 | 17,756 | 21,356 | 11 | 2,4096 | 3,38 | 0,47 | 774220 |

Der Mittelwerth ist 773920^c und gilt für eine Temperatur des Dampfes von 66,5°. Da die Molecularwärme des Dampfes nach Regnault 36,0^c beträgt, so wird die Verbrennungswärme des Diäthylsulfids

$$f.(C_2H_5)_2.S = \begin{cases} 774820^c \text{ für Dampf beim Siedepunkt,} \\ 772170 \text{ für Dampf bei } 18^0, \end{cases}$$

und daraus folgt dann die Bildungswärme

$$(C^4, H^{10}, S) = \begin{cases} 28550^c \text{ bei constantem Druck,} \\ 26230 \text{ bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

---

## 7. Thiophen, $C_4H_4S$.

Synthetisch dargestelltes, aus der Fabrik Schuchardt's bezogenes Thiophen wurde der Untersuchung unterworfen. Die Verbindung siedete constant bei 83,7° (corr.) und 761 Mm. Druck, und wurde dieselbe wie die übrigen Schwefelverbindungen im Universalbrenner durch 50 Procent Sauerstoff enthaltende uft vergast und im Calorimeter verbrannt; der letztere enthielt

zwei Gramm Wasser. In den drei Verbrennungsversuchen wurden gegen zehn Gramm Kohlensäure gebildet, und eine Vergleichung mit der Schwefelmenge der Verbrennungsproducte zeigte, dass die Verbindung als rein angesehen werden konnte. Es war nämlich in den drei Versuchen No. 2794—96

| | ad No. 2794 | 2795 | 2796 |
|---|---|---|---|
| $s_1$ | 0,00015 Mol. | 0,00009 Mol. | 0,00002 Mol. |
| $s_2$ | 0,00168 | 0,00206 | 0,00207 |
| $s_3$ | 0,01652 | 0,01334 | 0,01512 |
| $s_4$ | 0,00086 | 0,00168 | 0,00116 |
| $\Sigma s$ | 0,01921 Mol. | 0,01717 Mol. | 0,01837 Mol. |
| $\frac{a}{176}$ | 0,01929 | 0,01730 | 0,01847 |

Die verbrannte Verbindung zeigte also durchschnittlich auf ein Molecül 0,994 Atome Schwefel.

| No. | $T$ | $t_1$ | $t_2$ | $g$ | $a$ | $k_1$ | $k_2$ | $R_1$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 0 | Min. | Gramm | Liter | Liter | |
| 2794 | 20,4 | 18,351 | 22,393 | 16 | 3,3948 | 4,30 | 0,91 | 613180$^c$ |
| 2795 | 18,8 | 16,984 | 20,627 | 14 | 3,0451 | 4,70 | 0,75 | 611250 |
| 2796 | 19,9 | 18,005 | 21,874 | 16 | 3,2505 | 4,95 | 0,96 | 610330 |

Der Mittelwerth ist 611590$^c$ und die mittlere Temperatur des Dampfes 57,7$^0$. Wenn man nun die Molecularwärme desselben gleich 24$^c$ setzt, so folgt für die Verbrennungswärme des Thiophens

$$f.C_4H_4S = \begin{cases} 612210^c \text{ für Dampf beim Siedepunkt,} \\ 610640 \text{ für Dampf bei } 18^0, \end{cases}$$

und für die Bildungswärme desselben als Dampf bei 18$^0$

$$(C^4, H^4, S) = \begin{cases} -15000^c \text{ bei constantem Druck,} \\ -15580 \text{ bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

## 8. Methylsulfocyanid, $CH_3 . S . NC$.

Das Methylsulfocyanid wurde vor der Benutzung rectificirt; es siedete constant bei 132° (corr.). Die Verbrennung fand wie gewöhnlich statt, indem die Verbindung durch einen Luftstrom unter Erwärmung im Universalbrenner verflüchtigt wurde. Die Versuchsdaten sind in den folgenden Tabellen enthalten.

| | ad No. 2797 | 2798 |
|---|---|---|
| $s_1$ | 0,00009 Mol. | 0,00111 Mol. |
| $s_2$ | 0,00289 | 0,00287 |
| $s_3$ | 0,01807 | 0,01988 |
| $s_4$ | 0,00270 | 0,00270 |
| $\Sigma . s$ | 0,02375 Mol. | 0,02656 Mol. |
| $\frac{\alpha}{88}$ | 0,02377 | 0,02637 |

Die Verbindung enthielt also auf zwei Atome Kohlenstoff 1,003 Atome Schwefel, ist demnach als rein anzunehmen. Im ersten Versuche war beim Beginne des Versuches kein Wasser im Verbrennungsraume; deshalb ist die Menge der gelösten schwefligen Säure ($s_1$) geringer als im zweiten Versuche.

| No. | $T$ | $t_1$ | $t_2$ | $g$ | $\alpha$ | $k_1$ | $k_2$ | $R_1$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 0 | Min. | Gramm | Liter | Liter | |
| 2797 | 19,3 | 17,459 | 20,797 | 11 | 2,0917 | 3,36 | 0,55 | 401120$^c$ |
| 2798 | 19,2 | 17,243 | 20,937 | 12 | 2,3204 | 3,60 | 0,62 | 401340 |

Die Berechnung giebt als Temperatur des Dampfes 109°, und wenn die Molecularwärme gleich 25$^c$ gesetzt wird, so folgt für die Verbrennungswärme

$$f . CH_3 . S . NC = \begin{cases} 401750^c \text{ für Dampf beim Siedepunkt,} \\ 398950 \text{ für Dampf bei } 18^0, \end{cases}$$

und die Bildungswärme wird dann für Dampf von 18°

$$(C^2, H^3, N, S) = \begin{cases} -31410^c \text{ bei constantem Druck,} \\ -31990 \text{ bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

## 9. Methylsenföl, $CH_3 . N . CS$.

)a das krystallisirte Methylsenföl bei 34° schmilzt, konnte ;chmolzen in den Universalbrenner gebracht werden und ; dann in gewöhnlicher Weise durch einen Luftstrom unter 'mung verflüchtigt. Die Verbrennungsproducte sind aus )lgenden Tabelle ersichtlich.

| | ad No. 2799 | 2800 | 2801 |
|---|---|---|---|
| | 0,00008 Mol. | 0,00035 Mol. | 0,00017 Mol. |
| | 0,00485 | 0,00325 | 0,00372 |
| | 0,01515 | 0,01806 | 0,01659 |
| | 0,00246 | 0,00248 | 0,00365 |
| ; | 0,02254 Mol. | 0,02414 Mol. | 0,02413 Mol. |
| · | 0,02262 | 0,02444 | 0,02439 |

?ür je zwei Atome Kohlenstoff enthielten demnach die :ennungsproducte 0,991 Atom Schwefel. Da die Verbindung ungefärbt und krystallisirt war, darf die geringe Ab- ıung von 0,009 Atomen wohl als unwesentlich erachtet ən.

| | $T$ | $t_1$ | $t_2$ | $g$ | $\alpha$ | $k_1$ | $k_2$ | $R_1$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 0 | Min. | Gramm | Liter | Liter | |
| 9 | 19,8 | 18,255 | 21,419 | 12 | 1,9910 | 3,65 | 0,72 | 394480° |
| 0 | 19,3 | 17,612 | 20,990 | 11 | 2,1511 | 3,40 | 0,64 | 394870 |
| 1 | 18,8 | 17,212 | 20,594 | 12 | 2,1463 | 3,60 | 0,67 | 392690 |

Der Mittelwerth ist folglich die Verbrennungswärme bei 'emperatur des Dampfes, die sich zu 96° herausstellt. Da Siedepunkt der Verbindung 119° ist, und die Molecular- ıe des Dampfes derselben gleich 25° gesetzt werden kann, ird die Verbrennungswärme

$$\cdot CH_3 . N . CS = \begin{cases} 394590^c \text{ für Dampf beim Siedepunkt,} \\ 392060 \text{ für Dampf bei } 18^0. \end{cases}$$

Die Bildungswärme des Methylsenföls, als Dampf bei 18°
ergiebt sich demnach zu

$$(C^2, H^3, N, S) = \begin{cases} -24520^c \text{ bei constantem Druck,} \\ -25100 \text{ bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

---

## 10. Allylsenföl, $C_3H_5.N.CS$.

Frisch rectificirtes Allylsenföl wurde der Verbrennung im Calorimeter unterworfen; der Versuch wurde ganz wie die vorhergehenden ausgeführt und gab folgende Daten.

| | ad No. 2802—2803 | 2804 |
|---|---|---|
| $s_1$ | 0,00012 Mol. | 0,00003 Mol. |
| $s_2$ | 0,00574 | 0,00184 |
| $s_3$ | 0,02043 | 0,01120 |
| $s_4$ | 0,00438 | 0,00130 |
| $\Sigma.s$ | 0,03067 Mol. | 0,01437 Mol. |
| $\frac{a}{147}$ | 0,03076 | 0,01449 |

| No. | $T$ | $t_1$ | $t_2$ | $g$ | $a$ | $k_1$ | $k_2$ | $R_1$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 0 | Min. | Gramm | Liter | Liter | |
| 2802 | 19,2 | 17,450 | 20,981 | 12 | 2,6307 | 3,30 | 1,01 | 678720^c (2802–2803) |
| 2803 | 19,2 | 17,387 | 21,120 | 13 | 2,7839 | 3,00 | 1,12 | |
| 2804 | 18,9 | 17,449 | 20,827 | 11 | 2,5502 | 3,10 | 0,56 | 678430 |

Die Berechnung giebt als Temperatur des Dampfes resp. 106 und 117°, während der Siedepunkt 150,7° ist. Bei einer Molecularwärme des Dampfes gleich 34,4° wird dann die Verbrennungswärme desselben

$$f.C_3H_5.N.CS = \begin{cases} 679920^c \text{ für Dampf beim Siedepunkt,} \\ 675360 \text{ für Dampf bei } 18^0 \end{cases}$$

d die Bildungswärme des Dampfes bei 18°

$$(C^4, H^5, N, S) = \begin{cases} -45540^c \text{ bei constantem Druck,} \\ -46700 \text{ bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

---

## 11. Kohlenstoffsulfid, $CS_2$.

Schon im Bd. II S. 375ff. habe ich meine Versuche über e Verbrennungswärme des Kohlenstoffsulfids mitgetheilt und ısführlich beschrieben; aus denselben folgt

$$f.C\,S_2 = \begin{cases} 265490^c \text{ für Dampf beim Siedepunkt,} \\ 265130 \text{ für Dampf bei } 18^0 \end{cases}$$

ıd für die Bildungswärme des Dampfes bei 18°

$$(C, S^2) = \begin{cases} -26010^c \text{ bei constantem Druck,} \\ -25430 \text{ bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

---

## 12. Carbonylsulfid, COS.

Auch die Versuche über Carbonylsulfid sind schon im Bd. II ı. 381ff. beschrieben; aus denselben geht hervor, dass die Ver- ırennungswärme

$$f.COS = 131010^c$$

ɔeträgt, woraus dann die Bildungswärme des Carbonylsulfids bei 18°

$$(C, O, S) = \begin{cases} 37030^c \text{ bei constantem Druck,} \\ 37320 \text{ bei constantem Volumen} \end{cases}$$

in bekannter Weise abgeleitet wird.

---

# X.
# Zusammengesetzte Aether.

## 1. Methylformiat, $CH_3.O.COH$.

Meine ersten Versuche mit Methylformiat wurden im Jahre 1880 mit einem aus der Fabrik Kahlbaum's bezogenen und rectificirten Präparat durchgeführt; dasselbe siedete zwischen 34 und 35°. In den drei ersten unten mitgetheilten Versuchen wurde der Aether durch Luft vergast in den Quecksilbergasometer gebracht und als Gas bei der Temperatur der Luft verbrannt; in den folgenden zwei, einige Monate später angestellten Versuchen wurde der Aether wie gewöhnlich im Universalbrenner vergast und als Dampf verbrannt. Der Wasserwerth des Calorimeters war 1953,5 Gramm; die Berechnung folgt aus der Formel 24, indem

$$\varphi = 0{,}0029 . g \left( \frac{t_1 + t_2}{2} + 0{,}36 - T \right)$$

gesetzt wird; $\psi$ kann für beide Versuchsgruppen gleich Null angenommen werden.

| No. | $T$ | $t_1$ | $t_2$ | $g$ | $a$ | $k_1$ | $k_2$ | $R$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 0 | Min. | Gramm | Liter | Liter | |
| 2805 | 18,8 | 17,360 | 20,342 | 9 | 2,1614 | 2,70 | — | 238980[c] |
| 2806 | 18,7 | 17,635 | 20,010 | 8 | 1,7098 | 1,90 | — | 240740 |
| 2807 | 18,7 | 17,530 | 19,936 | 7 | 1,7374 | 2,00 | — | 239710 |
| 2808 | 19,1 | 17,126 | 20,973 | 10 | 2,7714 | 3,45 | 0,40 | 240010 |
| 2809 | 19,2 | 16,926 | 20,997 | 11 | 2,9172 | 3,75 | 0,50 | 240091 |

Der Mittelwerth der drei ersten Versuche ist 239810[c], derjenige der beiden letzten 240460[c], durchschnittlich für alle Versuche 240130[c], und derselbe ist dann die Verbrennungswärme des Dampfes bei der Temperatur der Luft.

Spätere Versuche über Aethylacetat erregten Zweifel bezüglich der Reinheit des in gewöhnlicher Weise durch Anwendung von Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure dargestellten

Aethers. Aeusserst leicht und rein lässt sich das Methylformiat in der Weise darstellen, dass man reinen Methylalkohol und krystallisirbare Ameisensäure zu gleichen Aequivalenten gemischt der Einwirkung von $\frac{1}{3}$ Aequivalent wasserfreies Calciumchlorid aussetzt. Die Reaction beginnt sofort und ist in wenigen Minuten beendet; durch die Wärmeentwicklung der Reaction wird der Aether sofort verflüchtigt, man hält ihn aber durch den Rückflusskühler bis zum Schluss der Reaction zurück. Alsdann der Destillation unterworfen, geht das ganze Product bei 32,2° (755,5 Mm. Druck) über. Eine ganz schwach saure Reaction lässt sich durch kohlensaures Natron entfernen; bei der Rectification zeigt der Aether unverändert den Siedepunkt 32,2°.

Das so dargestellte Methylformiat wurde der calorimetrischen Untersuchung unterworfen. Der Wasserwerth des Calorimeters war 2957,4 Gramm; die Berechnung folgt aus der Formel 23, in welcher

$$\varphi = 0{,}003\, g \left(\frac{t_1 + t_2}{2} - T\right)$$

und $\psi$ gleich Null gesetzt wird. Der Aether wurde im Universalbrenner durch eine geringe Luftmenge vergast.

| No. | $T$ | $t_1$ | $t_2$ | $g$ | $a$ | $k_1$ | $k_2$ | $R$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 0 | Min. | Gramm | Liter | Liter | |
| 2810 | 19,3 | 17,455 | 21,096 | 12 | 3,9456 | 3,40 | 0,70 | 240970c |
| 2811 | 19,4 | 17,591 | 21,185 | 10 | 3,8835 | 3,40 | 0,25 | 241570 |

Der Mittelwerth 241270c gilt für die Temperatur 20,3° und entfernt sich von dem oben gefundenen Mittelwerth 240460c nur um 810c; ich halte jedoch den für den nach der oben beschriebenen Methode dargestellten Aether erhaltenen Werth für den genauesten, und setze die Verbrennungswärme des Methylformiats

$$f.\,CH_3\,.\,CHO_2 = \begin{cases} 241620^c \text{ für Dampf beim Siedepunkt,} \\ 241210 \text{ für Dampf bei } 18^0. \end{cases}$$

Daraus folgt dann die Bildungswärme desselben als Dampf bei 18⁰

$$(C^2, H^4, O^2) = \begin{cases} 89430^c \text{ bei constantem Druck,} \\ 88270 \text{ bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

---

## 2. Methylacetat, $CH_3 . C_2 H_3 O_2$.

Das in den Versuchen No. 2812—2813 benutzte Methylacetat zeigte einen Siedepunkt von 56,8⁰; es wurde als Dampf beim Siedepunkt ohne Beimischung von Luft verbrannt; der Wasserwerth des Calorimeters war 1953,5 Gramm, und

$$\varphi = 0{,}0029 . g \left(\frac{t_1 + t_2}{2} + 0{,}36 - T\right).$$

Die Berechnung folgt aus der Formel 23 oder 24, in welcher $\lambda$ gleich $\frac{1}{2} l_c$ und $\psi$ gleich Null gesetzt wird.

Der Versuch No. 2814 wurde fünf Jahre später mit einem aus Methylalkohol, krystallisirter Essigsäure und Calciumchlorid (siehe Methylformiat) dargestellten Präparat, dessen Siedepunkt 55,2⁰ bei 760 Mm. Druck ist, durchgeführt. Der Wasserwerth des Calorimeters war in diesem Versuche 2957,4 Gramm und

$$\varphi = 0{,}003 . g \left(\frac{t_1 + t_2}{2} - T\right);$$

der Aether wurde durch Luft im Brenner vergast; die Berechnung folgt ebenfalls aus der Formel 23.

| No. | $T$ | $t_1$ | $t_2$ | $g$ | $\alpha$ | $k_1$ | $k_2$ | $R_1$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 0 | Min. | Gramm | Liter | Liter | |
| 2812 | 18,9 | 16,586 | 21,092 | 11 | 2,9272 | 3,55 | — | 398930$^c$ |
| 2813 | 19,0 | 16,580 | 21,238 | 11 | 3,0197 | 3,60 | — | 399760 |
| 2814 | 19,3 | 17,289 | 20,746 | 10 | 3,3676 | 3,65 | 0,25 | 401010 |

Die beiden ersten Werthe gelten für Dampf beim Siedepunkt 56,8⁰, der letzte für die Temperatur 47⁰. Wird die

Molecularwärme desselben gleich 29° gesetzt, so folgt für die Verbrennungswärme

$$f . CH_3 . C_2 H_3 O_2 = \begin{cases} 400330^c \text{ für Dampf beim Siedepunkt,} \\ 399240 \text{ für Dampf bei } 18^0, \end{cases}$$

und so wird dann die Bildungswärme des Methylacetats als Dampf bei 18°

$$(C^3, H^6, O^2) = \begin{cases} 96720^c \text{ bei constantem Druck,} \\ 94980 \text{ bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

---

## 3. Aethylformiat, $C_2 H_5 . CH O_2$.

Die Versuche mit Aethylformiat entsprechen ganz denjenigen mit Methylacetat. In den beiden ersten Versuchen wurde ein in gewöhnlicher Weise dargestelltes Product vom Siedepunkt 54—55° als Dampf beim Siedepunkt verbrannt; in dem Versuche No. 2817 wurde dagegen ein aus Aethylalkohol, Ameisensäure und wasserfreiem Strontiumchlorid dargestelltes, bei 54,2 siedendes Product untersucht und der Dampf desselben mit Luft im Brenner verdünnt. Der Wasserwerth des Calorimeters war in den ersten Versuchen 1953,5, in dem letzten 2957,4 Gramm; auch sind die übrigen Constanten dieselben wie die für die entsprechenden Versuche mit Methylacetat angegeben.

| No. | $T$ | $t_1$ | $t_2$ | $g$ | $\alpha$ | $k_1$ | $k_2$ | $R_1$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 0 | Min. | Gramm | Liter | Liter | |
| 2815 | 18,9 | 16,511 | 20,850 | 10 | 2,8200 | 3,10 | — | 398910$^c$ |
| 2816 | 18,6 | 16,826 | 20,777 | 9 | 2,5536 | 3,00 | — | 401120 |
| 2817 | 19,3 | 17,386 | 20,623 | 10 | 3,1366 | 3,70 | 0,20 | 403060 |

Aus dem letzten Versuch folgt für Dampf beim Siedepunkt die Verbrennungswärme 403260$^c$, während die beiden ersten den Werth 400020$^c$ gegeben haben; hier ist demnach ein geringer Unterschied vorhanden. Ich nehme den Mittelwerth der drei Versuche als endgiltig an und setze die Verbrennungswärme der Aethylformiats

$$f.C_2H_5.CHO_2 = \begin{cases} 401100^c \text{ für Dampf beim Siedepunkt,} \\ 400060 \text{ für Dampf bei } 18^0. \end{cases}$$

Alsdann wird die Bildungswärme für Aethylformiat als Dampf bei 18°

$$(C^3, H^6, O^2) = \begin{cases} 95900^c \text{ bei constantem Druck,} \\ 94160 \text{ bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

---

## 4. Methylpropionat, $CH_3.C_3H_5O_2$.

Ebenso wie die übrigen zusammengesetzten Aether ist auch das Methylpropionat wiederholt untersucht worden. Die Versuche No. 2818—2820 wurden mit einem bei 80,5° siedendem Präparate durchgeführt, und die Verbrennungswärme wurde direkt beim Siedepunkt gemessen, da die Verflüchtigung ohne Hülfe von Luft stattfand. Der Wasserwerth des Calorimeters war 1953,5 Gramm, ferner

$$\varphi = 0{,}003\, g\left(\frac{t_1 + t_2}{2} - T\right);$$

die Berechnung folgt wie gewöhnlich aus der Formel 23.

| No. | $T$ | $t_1$ | $t_2$ | $g$ | $a$ | $k_1$ | $R_1$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 0 | Min. | Gramm | Liter | |
| 2818 | 20,1 | 17,779 | 22,543 | 10 | 2,9635 | 3,30 | 554490^c |
| 2819 | 20,0 | 17,685 | 22,177 | 8 | 2,7817 | 2,70 | 556720 |
| 2820 | 21,1 | 19,075 | 23,209 | 9 | 2,5612 | 3,30 | 557050 |

Der Mittelwerth 556090^c ist die Verbrennungswärme des Dampfes beim Siedepunkt; bei einer Molecularwärme desselben von 35,5^c wird sie 553890^c bei 18°.

Später habe ich ein anderes Päparat, dessen Siedepunkt 79,6^c (corr.) bei 761,5 Mm. Druck war, untersucht; es wurde durch Luft im Brenner vergast. Der Wasserwerth war 2957,4 Gramm, und

$$\varphi = 0{,}003\,.\,g\left(\frac{t_1 + t_2}{2} + 0{,}30 - T\right).$$

Die Berechnung folgt aus der Formel 23.

| No. | $T$ | $t_1$ | $t_2$ | $g$ | $\alpha$ | $k_1$ | $k_2$ | $R_1$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 0 | Min. | Gramm | Liter | Liter | |
| 2821 | 19,6 | 17,667 | 21,086 | 11 | 3,2156 | 3,60 | 0,30 | 555520^c |
| 2822 | 19,5 | 17,219 | 21,333 | 12 | 3,8643 | 4,05 | 0,33 | 555890 |

Aus dem Mittelwerth 555700, welcher für eine Temperatur von 66° des Dampfes giltig ist, ergiebt sich für die Verbrennungswärme beim Siedepunkt 556170^c und diejenige bei 18° gleich 554000^c; welche Werthe mit den obigen ganz übereinstimmen. Ich setze deshalb die Verbrennungswärme des Methylpropionats als Dampf

$$f.\,CH_3\,.\,C_3\,H_5\,O_2 = \begin{cases} 556130^c \text{ für Dampf beim Siedepunkt,} \\ 553950 \text{ für Dampf bei } 18^0, \end{cases}$$

und für die Bildungswärme des Körpers als Dampf bei 18° ergiebt sich dann

$$(C^4, H^8, O^2) = \begin{cases} 107330^c \text{ bei constantem Druck,} \\ 105010 \text{ bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

---

### 5. Aethylacetat, $C_2\,H_5\,.\,C_2\,H_3\,O_2$.

Die Untersuchung über das Aethylacetat war sehr zeitraubend, denn die Darstellung eines Productes mit constantem Siedepunkt bot besondere Schwierigkeiten. Bekanntlich schwanken die Angaben des Siedepunkts von 72,8° bis über 80° hinaus. Ich versuchte erst den Essigäther nach der von Geuther (Archiv d. Pharm. **166,** 100) angegebenen Methode, durch Destillation über metallischem Natrium zu reinigen, wo durch nach den Angaben Geuthers ein bei 72,78° siedendes Product entstehen soll. Ich erhielt auch ein etwa bei dieser Temperatur siedendes Product, aber durch wiederholte Fractionirung zeigte es sich als eine Mischung mehrerer Körper, von welchen Diäthyläther sich durch wiederholte Destillation

abtrennte, während der Siedepunkt allmählich bis gegen 77° hinaufging, ohne dass es mir möglich war einen anderen constanten Siedepunkt nachzuweisen als den Grenzwerth von etwa 77°.

Denselben Siedepunkt erreicht man durch systematisches Fractioniren von sogenanntem reinen Essigäther; stets lässt sich eine geringere Menge eines bei 70—72° siedenden Theiles abtrennen, während der Siedepunkt des bei weitem grösseren Theils auf 77° ansteigt und constant wird. Mit diesem Product wurde der Versuch No. 2823 durchgeführt.

Ich versuchte dann die Darstellung des Aethers aus absolutem Alkohol und krystallisirter Essigsäure ohne Destillation, indem ich die Mischung mit Schwefelsäure versetzte, und dann den gebildeten Aether durch Verdünnung mit Wasser abschied. Das Product wurde sorgfältig gewaschen, mit Calciumchlorid entwässert und dann mit festem grob gepulverten Kalihydrat wiederholt geschüttelt, bis derselbe nicht erweichte; durch das Kalihydrat wird noch anwesender Alkohol entfernt. Das Product wurde zuletzt rectificirt und zeigte einen constanten Siedepunkt von 77,5° (corr.) bei 762,5 Mm. Druck und ein specifisches Gewicht von 0,908 bei 16°; die Verbrennungswärme desselben geht aus den Versuchen No. 2824—2825 hervor.

Schliesslich wurde auch Aethylacetat durch Zersetzung von Aethyljodid mit Silberacetat dargestellt; das Product siedete constant bei 77,4° (corr.) und 754,8 Mm. Druck, und zeigte wie das vorhergehende ein specifisches Gewicht von 0,908 bei 16°. Mit diesem Körper wurden die Verbrennungsversuche No. 2826 bis 2827 durchgeführt.

Nach diesen Untersuchungen darf man wohl annehmen, dass der Siedepunkt des Aethylacetats 77,5° ist, jedenfalls, dass die in besprochener Weise dargestellten Verbindungen sowie auch der Hauptbestandtheil des in gewöhnlicher Weise dargestellten Essigäthers den genannten Siedepunkt besitzt.

Die calorimetrischen Versuche werden nach der Formel 24 (Seite 45) berechnet, indem der Wasserwerth des Calorimeters, A, gleich 2957,4 Gramm ist, und

$$\varphi = 0{,}003\, g \left(\frac{t_1 + t_2}{2} - T\right).$$

| No. | $T$ | $t_1$ | $t_2$ | $g$ | $a$ | $k_1$ | $k_2$ | $R_1$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 0 | Min. | Gramm | Liter | Liter | |
| 2823 | 19,3 | 17,083 | 21,013 | 13 | 3,7144 | 4,18 | 0,71 | 550810$^c$ |
| 2824 | 19,7 | 17,276 | 22,189 | 14 | 4,6901 | 4,60 | 0,55 | 546660 |
| 2825 | 19,6 | 17,428 | 21,732 | 12 | 4,0942 | 4,00 | 0,50 | 548340 |
| 2826 | 19,0 | 17,303 | 20,442 | 9 | 2,9826 | 3,05 | 0,37 | 548560 |
| 2827 | 19,1 | 17,283 | 21,106 | 11 | 3,6374 | 3,65 | 0,43 | 548790 |

Für die Temperatur des Dampfes findet man im ersten Versuche 54,6$^0$, in den übrigen durchschnittlich 61,0$^0$. Für Dampf bei der Siedehitze berechnet, wird die Verbrennungswärme der drei untersuchten Präparate resp. 551590$^c$, 548080$^c$ und 549250$^c$, indem die Molecularwärme des Dampfes nach Regnault 35,2$^c$ beträgt.

Die beiden letzten Präparate, von denen das eine wie erwähnt durch Zersetzung von Silberacetat und Aethyljodid, dass andere aus Alkohol, Essigsäure und Schwefelsäure ohne Destillation dargestellt war, geben identische Resultate; das durch Fractionirung von in gewöhnlicher Weise dargestelltem Essigäther erhaltene Präparat giebt eine etwas höhere Verbrennungswärme, und ist demselben demnach wahrscheinlich eine Spur eines fremden Körpers beigemengt, was auch aus dem etwas niedrigem Siedepunkt hervorgeht. Viele andere Verbrennungsversuche mit Präparaten mit niedrigeren Siedepunkt als 77,4$^0$, d. h. Körper, die fremde Verbindungen enthalten, haben gezeigt, dass die Verbrennungswärme um so höher wird, je niedriger der Siedepunkt und für Essigäther mit dem Siedepunkt von etwa 74$^0$ die oben gefundene Verbrennungswärme von ungefähr 20000$^c$ überschreitet; aber wie der Siedepunkt sich mit Fractionirung ändert, so auch die Verbrennungswärme, erst wenn der Siedepunkt 77,4$^0$ erreicht hat, wird derselbe sowie die Verbrennungswärme constant.

Nach den Versuchen No. 2824—2827 setze ich die Verbrennungswärme für Aethylacetat

$$f.C_2H_5.C_2H_3O_2 = \begin{cases} 548670^c \text{ für Dampf beim Siedepunkt,} \\ 546570 \text{ für Dampf bei } 18^0, \end{cases}$$

und daraus folgt dann die Bildungswärme des Dampfes bei 18°

$$(C^4, H^8, O^2) = \begin{cases} 114710^c \text{ bei constantem Druck,} \\ 112390 \text{ bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

Die Bildungswärme des Aethylacetats zeigt eine Anomalie, die ich im allgemeinen Theil näher besprechen werde.

---

## 6. Propylformiat, $C_3H_7 . CHO_2$.

Propylformiat wurde in folgender Weise dargestellt: Propylalkohol und krystallisirbare Ameisensäure wurde zu gleichen Aequivalenten durch wasserfreies Calciumchlorid zersetzt, indem die Mischung längere Zeit mit Calciumchlorid digerirt wurde, und alsdann das Product abdestillirt. Dasselbe wurde darauf mit etwas Ameisensäure und Calciumchlorid digerirt, alsdann destillirt, mit wasserfreiem Natriumcarbonat behandelt und rectificirt. Das Product siedete constant bei 79,6° (corr.) und 741,5 Mm. Druck und zeigte ein specifisches Gewicht von 0,907 bei 16°. Ich wählte diese Darstellungsweise, weil der in gewöhnlicher Weise dargestellte Aether keine constanten Resultate gab und wahrscheinlich fremde Producte enthält. Wie gewöhnlich wurde der Aether durch einen schwachen Luftstrom im Universalbrenner vergast. Der Wasserwerth des Calorimeters war 2957,4 Grm. und

$$\varphi = 0{,}003 . g\left(\frac{t_1 + t_2}{2} - T\right).$$

Die Berechnung geschieht nach der Formel 24.

| No. | $T$ | $t_1$ | $t_2$ | $g$ | $\alpha$ | $k_1$ | $k_2$ | $R_1$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 0 | Min. | Gramm | Liter | Liter | |
| 2828 | 18,1 | 16,051 | 20,018 | 12 | 3,6814 | 3,80 | 0,51 | 561680^c |
| 2829 | 18,1 | 16,100 | 20,024 | 12 | 3,6595 | 3,90 | 0,55 | 558980 |

Für die Temperatur des Dampfes findet man 61,3°, und da die Molecularwärme desselben gleich 35,2^c gesetzt werden kann, so wird die Verbrennungswärme

$$f.C_3H_7.CHO_2 = \begin{cases} 560970^c \text{ für Dampf beim Siedepunkt,} \\ 558800 \text{ für Dampf bei } 18^0, \end{cases}$$

und die Bildungswärme des Dampfes bei $18^0$

$$(C^4, H^8, O^2) = \begin{cases} 102480^c \text{ bei constantem Druck,} \\ 100160 \text{ bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

---

## 7. Methylisobutyrat, $CH_3.C_4H_7O_2$.

Der Aether wurde sorgfältig fractionirt und siedete dann constant bei $91,6^0$ (corr.) und 764 Mm. Druck; der Verbrennungsversuch, für dessen Berechnung dieselben Constanten wie für die letztbesprochenen Versuche gelten, gab folgendes Resultat:

| No. | $T$ | $t_1$ | $t_2$ | $g$ | $a$ | $k_1$ | $k_2$ | $R_1$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 0 | Min. | Gramm | Liter | Liter | |
| 2830 | 21,1 | 18,860 | 23,294 | 14 | 4,0234 | 4,90 | 0,65 | 719030^c |

Wenn die Molecularwärme des Dampfes gleich $41,4^c$ und die Temperatur desselben gleich $68,9^0$ gesetzt wird, so folgt für die Verbrennungswärme

$$f.CH_3.C_4H_7O_2 = \begin{cases} 719970^c \text{ für Dampf beim Siedepunkt,} \\ 716940 \text{ für Dampf bei } 18^0 \end{cases}$$

und für die Bildungswärme des Dampfes bei $18^0$

$$(C^5, H^{10}, O^2) = \begin{cases} 109660^c \text{ bei constantem Druck,} \\ 106760 \text{ bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

Wie für die schon besprochenen Aether war auch hier die Reindarstellung der Verbindung beschwerlich, und so zeigte das Präparat vor der sorgfältigen Fractionirung, wodurch der Siedepunkt um $0,4^0$ erniedrigt wurde, eine um über $5000^c$ geringere Verbrennungswärme.

---

## 8. Isobutylformiat, $C_4H_9.CHO_2$.

Auch von diesem Körper habe ich mehrere Präparate untersucht. Das erste, in gewöhnlicher Weise dargestellte, siedete bei 97,4° (corr.) und 768,5 Mm. Druck und hatte ein specifisches Gewicht von 0,879 bei 15°; es gab bei der Verbrennung folgendes Resultat:

| No. | $T$ | $t_1$ | $t_2$ | $g$ | $a$ | $k_1$ | $k_2$ | $R_1$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 0 | Min. | Gramm | Liter | Liter | |
| 2831 | 18,1 | 16,065 | 20,117 | 13 | 3,6362 | 3,80 | 0,95 | 726340$^c$ |
| 2832 | 18,1 | 16,209 | 20,032 | 13 | 3,4386 | 4,25 | 1,01 | 725130 |
| 2833 | 18,0 | 16,365 | 19,799 | 9 | 3,0888 | 2,95 | 0,62 | 724940 |

Hier sowie auch in den folgenden Versuchen ist der Wasserwerth 2957,4 Grm. und $\varphi$ hat denselben Werth wie für Aethylacetat; auch wird die Berechnung nach der Formel 24 ausgeführt. Bei einer Molecularwärme des Dampfes von 41,4$^c$ findet man für die Verbrennungswärme des Dampfes beim Siedepunkt 726670$^c$.

Um diesen Werth zu controlliren, wurde ein neues Präparat dargestellt und zwar durch Digestion von Isobutylalkohol, krystallisirbarer Ameisensäure und wasserfreiem Strontiumchlorid, ähnlich wie beim Propylformiat besprochen. Das Product siedete constant bei 97,6° (corr.) und 770 Mm. Druck. Die Verbrennungsversuche gaben folgendes Resultat:

| No. | $T$ | $t_1$ | $t_2$ | $g$ | $a$ | $k_1$ | $k_2$ | $R$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 0 | Min. | Gramm | Liter | Liter | |
| 2834 | 19,1 | 16,808 | 20,706 | 13 | 3,5161 | 4,15 | 1,00 | 723160$^c$ |
| 2835 | 19,1 | 17,290 | 20,409 | 10 | 2,8246 | 3,55 | 0,76 | 720700 |

Für Dampf beim Siedepunkt folgt aus diesen Versuchen eine Verbrennungswärme von 723200$^c$; dieselbe ist etwa $^1/_2$ Procent kleiner als für das erste Präparat; da aber die letzte Darstellungsweise eine grössere Bürgschaft für die Reinheit

larbietet, wähle ich den mit dem letzten Präparat erhaltenen Werth und setze

$$f.C_4H_9.CHO_2 = \begin{cases} 723200^c \text{ für Dampf beim Siedepunkt,} \\ 719900 \text{ für Dampf bei } 18^0, \end{cases}$$

wonach dann die Bildungswärme des Dampfes bei 18⁰ den folgenden Werth erhält

$$(C^5, H^{10}, O^2) = \begin{cases} 106700^c \text{ bei constantem Druck,} \\ 103800 \text{ bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

---

## 9. Allylformiat, $C_3H_5.CHO_2$.

Allylformiat wurde aus Allylalkohol, krystallisirbarer Ameisensäure und wasserfreiem Calciumchlorid dargestellt und über wasserfreies Natriumcarbonat rectificirt; es siedete constant bei 83,6⁰ (corr.) und 768 Mm. Druck, und zeigte ein specifisches Gewicht von 0,948 bei 18⁰. Die unten mitgetheilten zwei Verbrennungsversuche sind mit zwei zu verschiedenen Zeiten dargestellten Präparaten durchgeführt, geben aber sehr nahe dasselbe Resultat. Die Berechnung der Versuche, die wie die vorhergehenden angestellt wurden, folgt aus der Formel 24, und sind die Constanten $A$ und $\varphi$ dieselben wie in den vorhergehenden Versuchen.

| No. | $T$ | $t_1$ | $t_2$ | $g$ | $\alpha$ | $k_1$ | $k_2$ | $R_1$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 0 | Min. | Gramm | Liter | Liter | |
| 2836 | 18,5 | 16,569 | 19,649 | 10 | 3,0232 | 2,80 | 0,85 | 529400ᶜ |
| 2837 | 18,7 | 16,542 | 20,976 | 14 | 4,3650 | 3,90 | 1,00 | 530140 |
| 2838 | 19,0 | 17,243 | 20,739 | 13 | 3,4604 | 4,50 | 0,50 | 527670 |
| 2839 | 19,2 | 17,267 | 21,300 | 16 | 3,9809 | 5,30 | 0,30 | 529770 |

Die Temperatur des Dampfes wird in den beiden ersten Versuchen 57,5⁰, in den letzten 63,0⁰; wenn nun die Molecularwärme desselben zu 32ᶜ angenommen wird, so folgt als Verbrennungswärme bei dem Siedepunkt der Verbindung resp. 530590ᶜ und 529360ᶜ. Für Allylformiat haben wir demnach

$$f.C_3H_5.CHO_2 = \begin{cases} 529980^c \text{ für Dampf beim Siedepunkt,} \\ 527900 \text{ für Dampf bei } 18^0, \end{cases}$$

und die Bildungswärme wird für Dampf von 18°

$$(C^4, H^6, O^2) = \begin{cases} 65020^c \text{ bei constantem Druck,} \\ 63280 \text{ bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

---

## 10. Dimethylcarbonat, $(CH_3)_2CO_3$.

Der untersuchte Aether siedete bei 90,6°; die Verbrennung desselben wurde in der gewöhnlichen Weise bewirkt. Der Wasserwerth des Calorimeters ist wie in den vorhergehenden Versuchen 2957,4 Grm., auch hat $\varphi$ denselben Werth wie dort.

| No. | $T$ | $t_1$ | $t_2$ | $g$ | $\alpha$ | $k_1$ | $k_2$ | $R_1$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 0 | Min. | Gramm | Liter | Liter | |
| 2840 | 18,7 | 16,507 | 20,834 | 13 | 4,6927 | 4,20 | 0,35 | 360910$^c$ |
| 2841 | 18,7 | 16,890 | 20,432 | 11 | 3,8703 | 3,55 | 0,28 | 358230 |

Der Dampf hatte eine Temperatur von etwa 11° unter dem Siedepunkt; wenn die Molecularwärme gleich 32,5$^c$ gesetzt wird, so folgt die Verbrennungswärme

$$f.(CH_3)_2CO_3 = \begin{cases} 359930^c \text{ für Dampf beim Siedepunkt,} \\ 357570 \text{ für Dampf bei } 18^0. \end{cases}$$

Die Bildungswärme wird alsdann für den Dampf bei 18°

$$(C^3, H^6, O^3) = \begin{cases} 138390^c \text{ bei constantem Druck,} \\ 136360 \text{ bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

---

## 11. Diäthylcarbonat, $(C_2H_5)_2CO_3$.

Der Siedepunkt dieses Aethers war 126,2° (corr.) bei — Mm. Druck. Die Versuche wurden ganz wie die vorher-

gehenden durchgeführt, und für die Berechnung gelten dieselben Constanten wie dort.

| No. | $T$ | $t_1$ | $t_2$ | $g$ | $\alpha$ | $k_1$ | $k_2$ | $R_1$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 0 | Min. | Gramm | Liter | Liter | |
| 2842 | 19,3 | 17,187 | 21,158 | 12 | 3,8149 | 3,90 | 0,56 | 677700$^c$ |
| 2843 | 19,3 | 17,346 | 21,222 | 12 | 3,7291 | 3,75 | 0,69 | 677270 |
| 2844 | 19,3 | 17,190 | 21,475 | 12 | 4,1152 | 3,90 | 0,70 | 678740 |

Die Berechnung führt zu einer Temperatur des Dampfes von 23,7° unter dem Siedepunkt, und bei einer Molecularwärme des Dampfes von 45$^c$ wird die Verbrennungswärme

$$f.(C_2H_5)_2CO_3 = \begin{cases} 678960^c \text{ für Dampf beim Siedepunkt,} \\ 674100 \text{ für Dampf bei } 18^0, \end{cases}$$

und daraus folgt für Diäthylcarbonat im dampfförmigen Zustand bei 18° die Bildungswärme

$$(C^5, H^{10}, O^3) = \begin{cases} 152500^c \text{ bei constantem Druck,} \\ 149310 \text{ bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

---

## 12. Aethylnitrat, $C_2H_5NO_3$.

Der Siedepunkt des Aethers war 78,0° (corr.) bei 758 Mm. Druck. Bei der Verbrennung bildet sich etwas Salpetersäure; die Menge derselben war in den drei Versuchen zusammen gleich 0,699 Gramm $NO_3H$, was für ein Molecül des Aethers 0,047 Molecülen $N_2O_5$ Aq entspricht. Da die Bildung von einem Molecül $N_2O_5$ in wässriger Lösung aus Stickstoff, Sauerstoff und Wasser nach meinen Untersuchungen (Bd. II S. 407) 29820$^c$ entwickelt, so muss das directe Resultat der Versuche ($R_1$) um 0,047 . 29820$^c$ oder 1400$^c$ vermindert werden, um die Wärme zu finden, welche eine normale Verbrennung ohne Bildung von Salpetersäure entwickeln würde. Uebrigens dient wie vorher die Formel (24) als Grundlage für die Berechnung der Versuche, auch sind die Constanten dieselben.

| No. | $T$ | $t_a$ | $t_b$ | $z$ | $p$ | $k_1$ | $k_2$ | $R_1$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | ° | ° | ° | Min. | Gramm | Liter | Liter | |
| 2845 | 18.2 | 16.151 | 20.176 | 11 | 3,2074 | 3,15 | 0,44 | 327340ᶜ |
| 2846 | 18.2 | 15.595 | 20.541 | 13 | 3,7131 | 3,40 | 0,48 | 326340 |
| 2847 | 18.1 | 16,035 | 20,320 | 12 | 3,4232 | 2,96 | 0,45 | 326720 |

Der Mittelwerth ist 326800ᶜ. Für die Temperatur des Dampfes findet man durchschnittlich 67,5°, und bei einer Molecularwärme desselben von 27.5ᶜ wird die Verbrennungswärme für Dampf beim Siedepunkt 327090ᶜ. Von dieser Grösse sind aber, wegen der oben besprochenen Bildung von Salpetersäure bei der Verbrennung 1400ᶜ abzuziehen, und so findet man dann für eine Verbrennung, durch welche aller Stickstoff als solcher auftritt, die Wärmemenge

$$f.C_2H_5.NO_3 = \begin{cases} 325690^c \text{ für Dampf beim Siedepunkt,} \\ 324040 \text{ für Dampf bei } 18^0. \end{cases}$$

In gewöhnlicher Weise findet man dann für die Bildungswärme des Aethylnitrats als Dampf von 18°

$$(C^2, H^5, N, O^3) = \begin{cases} 40780^c \text{ bei constantem Druck,} \\ 38750 \text{ bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

---

## XI.

## Nitroverbindungen und Nitrite.

### 1. Nitromethan, $CH_3NO_2$.

Die Verbrennung von Nitromethan, sowie auch die der folgenden Verbindungen dieser Gruppe, wurde wie gewöhnlich durchgeführt, indem der Körper im Universalbrenner durch einen Luftstrom unter zweckmässiger Erwärmung vergast wurde. Bei der Verbrennung bildet sich stets eine beträchtliche Menge Salpetersäure, die sich im Verbrennungsraume

condensirt, so wie auch Stickstoffdioxyd, welches mit den übrigen Verbrennungsproducten zu den Absorptionsapparaten gelangt und da von der Röhre mit Chromsäure und Schwefelsäure (vergl. Seite 18) zurückgehalten wird. Die beobachtete Verbrennungswärme bedarf somit einer Berichtigung wegen der Bildung von diesen Stickstoffoxyden. Wie schon unter Aethylnitrat besprochen worden, beträgt die der Bildung von 1 Mol. $N_2O_5Aq$ entsprechende Wärmeentwicklung 29820°, d. h. für jedes Molecul Stickstoff, welches mit Sauerstoff und Wasser eine Lösung von Salpetersäure bildet. Dagegen kann man die Wärmetönung der Bildung des aus dem Calorimeter fortgeführten Stickstoffdioxyds unberücksichtigt lassen, da dieselbe nur gering ist (−4000° für jedes Stickstoffmolecül).

In den folgenden Versuchen ist der Wasserwerth des Calorimeters überall 2957,4 Grm. und

$$\varphi = 0,003 . g\left(\frac{t_1 + t_2}{2} - T\right);$$

bei der Berechnung ist der Formel 24 zu folgen.

Das benutzte Nitromethan siedete constant bei 100,8° (corr.) und 762 Mm. Druck. Die Menge der gebildeten Salpetersäure war auf 1 Molecül der Verbindung $0,071\ N_2O_5Aq$; folglich ist die beobachtete Verbrennungswärme um 0,071 . 29820° oder um 2120° zu vermindern.

| No. | $T$ | $t_1$ | $t_2$ | $g$ | $a$ | $k_1$ | $k_2$ | $R_1$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 0 | Min. | Gramm | Liter | Liter | |
| 2848 | 18,4 | 16,728 | 20,027 | 12 | 2,3277 | 2,60 | 0,40 | 184840° |
| 2849 | 18,7 | 17,036 | 20,359 | 12 | 2,3485 | 2,25 | 0,43 | 184530 |
| 2850 | 18,6 | 17,085 | 20,022 | 10 | 2,0889 | 1,95 | 0,40 | 183280 |

Der Mittelwerth 184220° gilt für eine Temperatur von etwa 8° unter dem Siedepunkt; für den Siedepunkt würde 184350° zu setzen sein; wird nun für die Bildung von Salpetersäure 2120° von dem gefundenen Werth abgezogen, so folgt für die Verbrennungswärme des Nitromethaus

$$f . CH_3NO_2 = \begin{cases} 182230^c \text{ für Dampf beim Siedepunkt,} \\ 180900 \text{ für Dampf bei } 18^0, \end{cases}$$

und für die Bildungswärme desselben als Dampf von 18°

$$(C, H^3, N, O^2) = \begin{cases} 18600^c \text{ bei constantem Druck,} \\ 17440 \text{ bei constantem Volumen,} \end{cases}$$

---

## 2. Nitroäthan, $C_2H_5NO_2$.

Das Nitroäthan siedete bei 113,4—113,6° (corr.) und 755,3 Mm. Druck; die Menge der durch die Verbrennung gebildeter Salpetersäure war 0,020 $N_2O_5Aq$ und entspricht einer Wärmemenge (siehe oben) von 600^c.

| No. | $T$ | $t_1$ | $t_2$ | $g$ | $\alpha$ | $k_1$ | $k_2$ | $R_1$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 0 | Min. | Gramm | Liter | Liter | |
| 2851 | 18,2 | 16,085 | 20,251 | 15 | 3,1842 | 3,80 | 0,54 | 341200^c |
| 2852 | 18,2 | 16,281 | 20,166 | 12 | 2,9754 | 2,65 | 0,49 | 340390 |
| 2853 | 18,3 | 16,234 | 20,354 | 12 | 3,1643 | 3,00 | 0,50 | 339490 |

Die Berechnung giebt für die Temperatur des Dampfes 101°; wenn nun die Molecularwärme desselben zu 22^c angenommen wird, so erhält man für die Verbrennungswärme beim Siedepunkt 340640^c und, für die Bildung von Salpetersäure berichtigt, 340040^c. Wir setzen demnach

$$f.\,C_2H_5NO_2 = \begin{cases} 340040^c \text{ für Dampf beim Siedepunkt,} \\ 337940 \text{ für Dampf bei } 18^0, \end{cases}$$

und für die Bildungswärme des Nitroäthans als Dampf bei 18°

$$(C^2, H^5, N, O^2) = \begin{cases} 26880^c \text{ bei constantem Druck,} \\ 25140 \text{ bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

---

## 3. Aethylnitrit, $C_2H_5ONO$.

Da der Siedepunkt des Aethylnitrits etwa gleich der Temperatur des Arbeitszimmers war, so konnte die Verbindung, welche abgekühlt in den Universalbrenner gebracht wurde, durch

einen ganz schwachen Luftstrom bei entsprechender Erwärmung vergast werden. Die Versuche wurden wie diejenigen mit Nitromethan geleitet, und die Berechnung derselben ist auch wie dort. Auf ein Molecül des Nitrits bildete sich bei der Verbrennung 0,018 $N_2O_5Aq$, und muss folglich von der beobachteten Verbrennungswärme 540^c abgezogen werden.

| No. | $T$ | $t_1$ | $t_2$ | $g$ | $a$ | $k_1$ | $k_2$ | $R_1$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 0 | Min. | Gramm | Liter | Liter | |
| 2854 | 17,3 | 15,577 | 19,204 | 11 | 2,8293 | 3,25 | 0,09 | 334510^c |
| 2855 | 17,4 | 15,430 | 19,313 | 12 | 3,0273 | 3,60 | 0,12 | 334740 |
| 2856 | 17,3 | 15,468 | 19,157 | 12 | 2,8741 | 3,55 | 0,12 | 334990 |

Wenn vom Mittelwerth, 334750^c, für die Salpetersäurebildung 540^c abgezogen wird, so folgt für die Verbrennungswärme des Aethylnitrits

$$f.C_2H_5ONO = 334210^c \text{ für Gas bei } 18^0,$$

und die Bildungswärme wird

$$(C^2, H^5, N, O^2) = \begin{cases} 30610^c \text{ bei constantem Druck,} \\ 28870 \text{ bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

---

## 4. Isobutylnitrit, $C_4H_9ONO$.

Die untersuchte Verbindung siedete bei 67,3—67,5° (corr.) und 755 Mm. Druck. Die Menge der durch die Verbrennung gebildeten Salpetersäure war 0,011 $N_2O_5Aq$ auf ein Molecül Nitrit, welches eine Berichtigung von 330^c in der Verbrennungswärme erfordert.

| No. | $T$ | $t_1$ | $t_2$ | $g$ | $a$ | $k_1$ | $k_2$ | $R_1$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 0 | Min. | Gramm | Liter | Liter | |
| 2857 | 19,4 | 17,128 | 21,613 | 13 | 3,5888 | 3,85 | 0,30 | 651890^c |
| 2858 | 19,4 | 17,287 | 21,658 | 12 | 3,5171 | 3,30 | 0,27 | 648520 |
| 2859 | 19,5 | 17,452 | 21,716 | 11 | 3,4384 | 3,85 | 0,23 | 647560 |

Wenn die Molecularwärme des Dampfes zu 35° und die Temperatur desselben zu 56° angenommen wird, so wird die Verbrennungswärme beim Siedepunkt 649730°, von welcher Grösse dann für die Salpetersäurebildung 330° abzuziehen ist. Das Resultat wird also

$$f.C_4H_9ONO = \begin{cases} 649400^c \text{ für Dampf beim Siedepunkt,} \\ 647660 \text{ für Dampf bei } 18^0, \end{cases}$$

und für die Bildungswärme des Dampfes bei 18° findet man

$$(C^4, H^9, N, O^2) = \begin{cases} 47800^c \text{ bei constantem Druck,} \\ 44900 \text{ bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

---

## 5. Amylnitrit, $C_5H_{11}ONO$.

Die untersuchte Verbindung siedete bei 96,5°, doch war der Siedepunkt nicht ganz constant; denn bei der Rectification findet hier wie beim Isobutylnitrit eine geringe Zersetzung statt. Die Untersuchung wurde wie die schon besprochene geleitet. Die Menge der Salpetersäure in den Verbrennungsproducten betrug auf ein Molecül Nitrit 0,009 $N_2O_5Aq$, wodurch eine Berichtigung von 270° erforderlich wird.

| No. | $T$ | $t_1$ | $t_2$ | $g$ | $a$ | $k_1$ | $k_2$ | $R_1$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 0 | Min. | Gramm | Liter | Liter | |
| 2860 | 20,1 | 18,004 | 22,195 | 11 | 3,3573 | 3,85 | 0,22 | 814210° |
| 2861 | 20,1 | 17,931 | 21,389 | 9 | 2,7582 | 3,15 | 0,20 | 814790 |
| 2862 | 20,0 | 18,079 | 22,150 | 11 | 3,2473 | 3,00 | 0,22 | 817800 |

Bei einer Molecularwärme des Dampfes von 41° findet man in oft besprochener Weise und unter Berücksichtigung der gebildeten Menge Salpetersäure

$$f.C_5H_{11}ONO = \begin{cases} 815860^c \text{ für Dampf beim Siedepunkt,} \\ 812640 \text{ für Dampf bei } 18^0. \end{cases}$$

Aus der letzten Zahl folgt dann die Bildungswärme des Amylnitrits als Dampf bei 18°

$$(C^5, H^{11}, N, O^2) = \begin{cases} 48140^c \text{ bei constantem Druck,} \\ 44660 \text{ bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

Wegen der grossen Zersetzbarkeit der Nitrite haftet der für die drei letzten Körper gefundenen Verbrennungs- und Bildungswärme eine gewisse Unsicherheit an; am genauesten halte ich die für Aethylnitrit gefundenen Werthe.

---

## XII.

## Tabellarische Zusammenstellung der numerischen Resultate der experimentellen Untersuchungen.

Die folgenden Tabellen enthalten die numerischen Resultate meiner experimentellen Untersuchungen über die Verbrennungswärme der organischen Verbindungen und die aus derselben abgeleiteten Bildungswärme. Die erste und zweite Spalte bezeichnet den Körper nach seinem Namen und seiner rationellen Molecularformel. Die dritte und vierte Spalte enthält die Verbrennungswärme des Körpers, erstere für die Verbrennung desselben als Dampf beim Siedepunkt, letztere die daraus abgeleitete Verbrennungswärme für den gasförmigen Zustand bei 18°; in beiden Fällen werden die Verbrennungsproducte auf 18° abgekühlt vorausgesetzt; folglich Kohlensäure und Stickstoff als Gas, Wasser als flüssiger Körper angenommen. Enthalten die Verbindungen ausser Kohlenstoff und Wasserstoff andere Bestandtheile, wie Chlor, Brom, Jod, Schwefel, so ist in der Tabelle die Art und der physikalische Zustand der Verbrennungsproducte näher angegeben.

Die fünfte Spalte enthält die Bildungswärme der Verbrennungsproducte, d. h. diejenige Wärmemenge, welche entstehen würde, wenn aus den Bestandtheilen des Körpers im freien Zustande durch Aufnahme von Sauerstoff die vorausgesetzten Producte der Verbrennung des Körpers gebildet werden; also Kohlenstoff zu Kohlensäure und Wasserstoff zu

Wasser oxydirt wird. Ueberall ist die Verbrennungswärme des amorphen Kohlenstoffs oder die Bildungswärme des Kohlensäuremoleculs aus amorphem Kohlenstoff und Sauerstoff gleich 96960[c] gesetzt, und die Bildungswärme des Wassers gleich 68360[c].

Die sechste und siebente Spalte giebt die Bildungswärme der Verbindung für den gasförmigen oder gedachten gasförmigen Zustand bei 18°, und zwar erstere diejenige für constanten Druck, letztere die für constantes Volumen der Bestandtheile und der Verbindung berechnete. Die Bildungswärme des Körpers bei constantem Druck ist der Unterschied zwischen der Verbrennungswärme der Bestandtheile und derjenigen der Verbindung, und ist folglich die Wärmemenge, welche entstehen würde, wenn die Bestandtheile des Körpers bei der Temperatur von 18° sich verbinden, und der Körper, als Gas bei 18° angenommen, aus ihrer Verbindung entsteht. Die Bildungswärme des Körpers bei constantem Volumen folgt aus der ersteren, wenn für jedes durch die Vereinigung der Bestandtheile verschwindendes Molecularvolumen 580[c] abgezogen wird (vgl. Bd. II, S. 101).

Wasser oxydirt wird. Ueberall ist die Verbrennungswärme des amorphen Kohlenstoffs oder die Bildungswärme des Kohlensäuremoleculs aus amorphem Kohlenstoff und Sauerstoff gleich 96960$^c$ gesetzt, und die Bildungswärme des Wassers gleich 68360$^c$.

Die sechste und siebente Spalte giebt die Bildungswärme der Verbindung für den gasförmigen oder gedachten gasförmigen Zustand bei 18°, und zwar erstere diejenige für constanten Druck, letztere die für constantes Volumen der Bestandtheile und der Verbindung berechnete. Die Bildungswärme des Körpers bei constantem Druck ist der Unterschied zwischen der Verbrennungswärme der Bestandtheile und derjenigen der Verbindung, und ist folglich die Wärmemenge, welche entstehen würde, wenn die Bestandtheile des Körpers bei der Temperatur von 18° sich verbinden, und der Körper, als Gas bei 18° angenommen, aus ihrer Verbindung entsteht. Die Bildungswärme des Körpers bei constantem Volumen folgt aus der ersteren, wenn für jedes durch die Vereinigung der Bestandtheile verschwindendes Molecularvolumen 580$^c$ abgezogen wird (vgl. Bd. II, S. 101).

*Die Verbrennungswärme der Bromverbindungen beziehen sich auf die Reaction*

$$C_aH_bBr + \left(2a + \frac{b}{2}\right)O = aCO_2 + \frac{b}{2}H_2O + Br_{gas}$$

und folglich auch die Bildungswärme der Bromverbindungen auf gasförmiges Brom.

Für die Verbrennungswärme der Jodverbindungen sind zwei Werthe angegeben:

$\gamma$ für die Verbrennung: $C_aH_bJ + \left(2a + \frac{b}{2}\right)O = aCO_2 + \frac{b}{2}H_2O + J_{fest}$

$\delta$ für die Verbrennung: $C_aH_bJ + \left(2a + \frac{b}{2}\right)O = aCO_2 + \frac{b}{2}H_2O + J_{gas}$

und die Bildungswärme gilt folglich auch respective für festes und gasförmiges Jod.

| Name | Molecularformel | | Verbrennungswärme des Körpers | | Bildungswärme der Producte | Bildungswärme des Körpers | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | als Dampf b. Siedepunkt | als Gas bei 18° | | bei const. Druck | bei const. Volumen |
| Methylchlorid | $CH_3.Cl$ | $\alpha$ | — | 164770[c] | 187320[c] | 22550[c] | 21970[c] |
| | | $\beta$ | — | 176950 | 199500 | | |
| Aethylchlorid | $C_2H_5.Cl$ | $\alpha$ | — | 321930 | 352640 | 30710 | 29550 |
| | | $\beta$ | — | 334110 | 364820 | | |
| Propylchlorid | $C_3H_7.Cl$ | $\alpha$ | 480890[c] | 480200 | 517960 | 37760 | 36020 |
| | | $\beta$ | 493070 | 492380 | 530140 | | |
| Isobutylchlorid | $C_4H_9.Cl$ | $\alpha$ | 639420 | 637910 | 683280 | 45370 | 43050 |
| | | $\beta$ | 651600 | 650090 | 695460 | | |

| Name | Molecularformel | Verbrennungswärme des Körpers | | Bildungswärme der Producte | Bildungswärme des Körpers | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | als Dampf b. Siedepunkt | als Gas bei 18° | | bei const. Druck | bei const. Volumen |
| Monochloräthylen | $C_2H_3Cl$ | α — <br> β — | 286160^c <br> 298340 | 284280^c <br> 296460 | − 1880^c | − 2460^c |
| Monochlorpropylen | $C_3H_5Cl$ | α 441290^c <br> β 453470 | 441190 <br> 453370 | 449600 <br> 461780 | + 8410 | + 7250 |
| Allylchlorid | $C_3H_5Cl$ | α 443050 <br> β 445230 | 442500 <br> 454680 | 449600 <br> 461780 | + 7100 | + 5940 |
| Phenylchlorid | $C_6H_5Cl$ | α 755310 <br> β 767490 | 751700 <br> 763880 | 740480 <br> 752660 | − 11220 | − 12380 |
| Aethylenchlorid | $CH_2Cl . CH_2Cl$ | α 273470 <br> β 297830 | 272000 <br> 296360 | 306280 <br> 330640 | + 34280 | + 33120 |
| Aethylidenchlorid | $CH_3 . CHCl_2$ | α 272930 <br> β 277290 | 272050 <br> 296410 | 306280 <br> 330640 | 34230 | 33070 |
| Chloracetol | $CH_3 . CCl_2 . CH_3$ | α 431010 <br> β 455370 | 429520 <br> 453880 | 471600 <br> 495960 | 42080 | 40340 |

| Name | Molecularformel | Verbrennungswärme des Körpers | | Bildungswärme der Producte | Bildungswärme des Körpers | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | als Dampf b. Siedepunkt | als Gas bei 18⁰ | | bei const. Druck | bei const. Volumen |
| Carbonylchlorid | $COCl_2$ | β — | 41820 | 96960$^c$ | 55140$^c$ | 54850$^c$ |
| Chloroform | $CHCl_3$ | β 107830 | 107030 | 131140 | 24110 | 23530 |
| Monochloräthylenchlorid | $C_2H_3Cl_3$ | β 264900 | 262480 | 296460 | 33980 | 32820 |
| Perchlormethan | $CCl_4$ | β 77220 | 75930 | 96960 | 21030 | 20450 |
| Perchloräthylen | $C_2Cl_4$ | β — | 195070 | 193920 | — 1150 | — 1730 |
| Methylbromid | $CH_3Br$ | — | 184710 | 199500 | +14790 | +14210 |
| Aethylbromid | $C_2H_5Br$ | 342240 | 341820 | 364820 | 23000 | 21840 |
| Propylbromid | $C_3H_7Br$ | 500710 | 499290 | 530140 | 30850 | 29110 |
| Allylbromid | $C_3H_5Br$ | 463360 | 462120 | 461780 | — 340 | — 1500 |
| Methyljodid | $CH_3J$ | γ 202010 | 201510 | 199500 | — 2010 | — 2300 |
| | | δ 196580 | 196080 | | + 3420 | + 2840 |
| Aethyljodid | $C_2H_5J$ | γ 360460 | 359160 | 364820 | 5650 | 4790 |
| | | δ 355030 | 353730 | | 11090 | 9930 |

## Tabelle 3.
**Stickstoffverbindungen** (vgl. Tabelle 8).

Verbrennung: $C_a H_b N_e + \left(2a + \frac{b}{2}\right) O = a CO_2 + \frac{b}{2} H_2 O + N_e$.

| Name | Molecularformel | Verbrennungswärme des Körpers | | Bildungswärme der Producte | Bildungswärme des Körpers | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | als Dampf b. Siedepunkt | als Gas bei 18° | | bei const. Druck | bei const. Volumen |
| | | **Cyan.** | | | | |
| Cyan | $C_2N_2$ | — | 259620[c] | 193920[c] | −65700[c] | −65700[c] |
| Cyanwasserstoff | NCH | 158710[c] | 158620 | 131140 | −27480 | −27480 |
| | | **Nitrile.** | | | | |
| Acetonitril | $CH_3.CN$ | 313200 | 312140 | 296460 | −15680 | −16260 |
| Propionitril | $C_2H_5.CN$ | 473320 | 471450 | 461780 | − 9670 | −10830 |
| | | **Amine.** | | | | |
| Ammoniak | $H_3N$ | — | 90650 | 102540 | +11890 | +11310 |
| Methylamin | $CH_3.NH_2$ | — | 258320 | 267860 | 9540 | 8380 |
| Dimethylamin | $(CH_3)_2NH$ | — | 420460 | 433180 | 12720 | 10980 |
| Trimethylamin | $(CH_3)_3N$ | — | 582630 | 598500 | 15870 | 13550 |
| Aethylamin | $C_2H_5.NH_2$ | 415690 | 415670 | 438180 | 17510 | 15770 |

| Name | Molecularformel | Verbrennungswärme des Körpers | | Bildungswärme der Producte. | Bildungswärme des Körpers | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | als Dampf b. Siedepunkt | als Gas bei 18° | | bei const. Druck | bei const. Volumen |
| Diäthylamin | $(C_2H_5)_2NH$ | 735780c | 734500c | 763820c | 29320c | 26420c |
| Triäthylamin | $(C_2H_5)_3N$ | 1,055640 | 1,052380 | 1,094460 | 42080 | 38020 |
| Propylamin | $C_3H_7.NH_2$ | 576620 | 575740 | 598500 | 22760 | 20420 |
| Isobutylamin | $C_4H_9.NH_2$ | 726990 | 725360 | 763820 | 38460 | 35560 |
| Amylamin | $C_5H_{11}.NH_2$ | 893710 | 890580 | 929140 | 38560 | 35080 |
| Allylamin | $C_3H_5.NH_2$ | 532080 | 531280 | 530140 | − 1140 | − 2880 |
| Anilin | $C_6H_5.NH_2$ | 844240 | 838470 | 821020 | −17450 | −19190 |
| Pyridin | $C_5H_5N$ | 677920 | 675070 | 655700 | −19370 | −20530 |
| Piperidin | $C_5H_{11}N$ | 837120 | 833790 | 860780 | +26990 | +24090 |

Tabelle 4.

**Einfache und gemischte Aether, Acetale.**

Verbrennung: $C_aH_{2b}O_n + (2a + b - n)O = aCO_2 + bH_2O$.

| Name | Molecularformel | Verbrennungswärme des Körpers | | Bildungswärme der Producte | Bildungswärme des Körpers | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | als Dampf b. Siedepunkt | als Gas bei 18° | | bei const. Druck | bei const. Volumen |
| Dimethyläther | $CH_3.O.CH_3$ | — | 349360c | 399000c | 49640c | 48190c |
| Methyläthyläther | $CH_3.O.C_2H_5$ | — | 505870 | 564320 | 58450 | 56420 |

| Name | Molecularformel | Verbrennungswärme des Körpers | | Bildungswärme der Producte | Bildungswärme des Körpers | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | als Dampf b. Siedepunkt | als Gas bei 18° | | bei const. Druck | bei const. Volumen |
| Diäthyläther | $C_2H_5.O.C_2H_5$ | 660200c | 659600c | 729640 | 70040c | 67430c |
| Aethylenoxyd | $CH_2.O.CH_2$ | — | 312550 | 330640 | 18090 | 17220 |
| Methylallyläther | $CH_3.O.C_3H_5$ | 628010 | 627200 | 661280 | 34080 | 32050 |
| Diallyläther | $C_3H_5.O.C_3H_5$ | 914270 | 911100 | 923560 | 12460 | 9850 |
| Methylpropargyläther | $CH_3.O.C_3H_3$ | — | 603830 | 592920 | — 10910 | — 12360 |
| Anisol (Methylphenyläther) | $CH_3.O.C_6H_5$ | 941960 | 936300 | 952160 | + 15860 | + 13830 |
| Methylal (Dimethylmethylenäther) | $CH_2(OCH_3)_2$ | 476850 | 476080 | 564320 | 88240 | 85920 |
| Orthoameisensäuremethyläther (Trimethylmethenyläther) | $CH(OCH_3)_3$ | 602630 | 599180 | 729640 | 130460 | 127270 |

## Alkohole.

Verbrennung: $C_a H_{2b} O + (2a + b - 1) O = a CO_2 + b H_2 O$.

| Name | Molecularformel | Verbrennungswärme des Körpers | | Bildungswärme der Producte | Bildungswärme des Körpers | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | als Dampf b. Siedepunkt | als Gas bei 18° | | bei const. Druck | bei const. Volumen |
| Methylalkohol | $CH_3 . OH$ | 182920c | 182230c | 233680c | 51450c | 50580c |
| Aethylalkohol | $C_2H_5 . OH$ | 341790 | 340530 | 399000 | 58470 | 57020 |
| Propylalkohol | $C_3H_7 . OH$ | 500780 | 498630 | 564320 | 65690 | 63660 |
| Isopropylalkohol | $(CH_3)_2 . CHOH$ | 495050 | 493320 | 564320 | 71000 | 68970 |
| Isobutylalkohol | $(CH_3)_2 . CH . CH_2OH$ | 661490 | 658490 | 729640 | 71150 | 68540 |
| Trimethylcarbinol | $(CH_3)_3 . COH$ | 643500 | 641340 | 729640 | 88300 | 85690 |
| Isoamylalkohol | $(CH_3)_2 . CH . CH_2 . CH_2OH$ | 824570 | 820070 | 894960 | 74890 | 71700 |
| Dimethyläthylcarbinol | $(CH_3)_2 . C . (C_2H_5) . OH$ | 813740 | 810450 | 894950 | 84510 | 81320 |
| Allylalkohol | $C_3H_5 . OH$ | 466640 | 464760 | 495960 | 31200 | 29750 |
| Propargylalkohol | $C_3H_3 . OH$ | 433090 | 431100 | 427600 | − 3500 | − 4370 |
| Phenylalkohol | $C_6H_5 . OH$ | 774430 | 768760 | 786840 | +18080 | +16630 |
| Aethylenglycol | $C_2H_4 . (OH)_2$ | 302770 | 298110 | 399000 | 100890 | 99150 |

Tabelle 6.

**Aldehyde und Ketone.**

Verbrennung $C_a H_{2b} O + (2a + b - 1) O = a CO_2 + b H_2 O$.

| Name | Molecularformel | Verbrennungswärme des Körpers | | Bildungswärme der Producte | Bildungswärme des Körpers | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | als Dampf b. Siedepunkt | als Gas bei 18° | | bei const. Druck | bei const. Volumen |
| Acetaldehyd | $CH_3.COH$ | 281940c | 281900c | 330640c | 48740c | 47870c |
| Propionaldehyd | $C_2H_5.COH$ | 441470 | 440720 | 495960 | 55240 | 53790 |
| Isobutyraldehyd | $C_3H_7.COH$ | 601210 | 599900 | 661280 | 61340 | 59310 |
| Dimethyketon | $CO(CH_3)_2$ | 438180 | 437250 | 495960 | 58710 | 57260 |
| Methylpropylketon | $(CH_3)CO(C_3H_7)$ | 757220 | 754190 | 826600 | 72410 | 69400 |

Tabelle 7.

**Säuren und Säureanhydride.**

Verbrennung $C_a H_{2b} O_c + (2a + b - c) O = a CO_2 + b H_2 O$.

| Name | Molecularformel | Verbrennungswärme des Körpers. | | Bildungswärme der Producte | Bildungswärme des Körpers | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | als Dampf b. Siedepunkt | als Gas bei 18° | | bei const. Druck | bei const. Volumen |
| Ameisensäure | $H.CO_2H$ | 70750c | 69390c | 165320c | 95930c | 95350c |
| Essigsäure | $CH_3.CO_2H$ | 227650 | 225350 | 330640 | 105290 | 104130 |
| Propionsäure | $C_2H_5.CO_2H$ | 390080 | 386510 | 495960 | 109450 | 107710 |
| Essigsäureanhydrid | $(C_2H_3O)_2O$ | 464270 | 460070 | 592920 | 132850 | 130820 |

## Tabelle 8.

**Mercaptane, Sulfide, Rhodanide, Senföle u. s. w.**

Verbrennung $C_aH_bSN + \left(2a + \frac{b}{2} + 2\right)O = aCO_2 + \frac{b}{2}H_2O + SO_{2gas} + N.$

| Name | Molecularformel | Verbrennungswärme des Körpers | | Bildungswärme der Producte | Bildungswärme des Körpers | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | als Dampf b. Siedepunkt | als Gas bei 18° | | bei const. Druck | bei const. Volumen |
| Schwefelwasserstoff | $H_2S$ | — | 136710^c | 139440^c | 2730^c | 2730^c |
| Methylsulfhydrat | $CH_3.SH$ | 298850^c | 298810 | 304760 | 5950 | 5370 |
| Aethylsulfhydrat | $C_2H_5.SH$ | 456060 | 455650 | 470080 | 14430 | 13270 |
| Dimethylsulfid | $(CH_3)_2S$ | 457760 | 457350 | 470080 | 12730 | 11570 |
| Diäthylsulfid | $(C_2H_5)_2S$ | 774820 | 772170 | 800720 | 28550 | 26230 |
| Thiophen | $C_4H_4S$ | 612210 | 610640 | 595640 | −15000 | −15580 |
| Methylsulfocyanid | $CH_3.S.NC$ | 401750 | 398950 | 367540 | −31410 | −31990 |
| Methylsenföl | $CH_3.N.CS.$ | 394590 | 392060 | 367540 | −24520 | −25100 |
| Allylsenföl | $C_3H_5.N.CS$ | 679920 | 675360 | 629820 | −45540 | −46700 |
| Kohlenstoffsulfid | $CS_2$ | 265490 | 265130 | 239120 | −26010 | −25430 |
| Carbonylsulfid | COS | — | 131010 | 168040 | +37030 | +37320 |

## Tabelle 9.
### Zusammengesetzte Aether.

Verbrennung: $C_aH_{2b}O_c + (2a + b - c)O = aCO_2 + bH_2O$.

| Name | Molecularformel | Verbrennungswärme des Körpers | | Bildungswärme der Producte | Bildungswärme des Körpers | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | als Dampf b. Siedepunkt | als Gas bei 18° | | bei const. Druck | bei const. Volumen |
| Methylformiat | $CH_3CHO_2$ | 241620c | 241210c | 330640c | 89430c | 88270c |
| Methylacetat | $CH_3.C_2H_3O_2$ | 400330 | 399240 | 495960 | 96720 | 94980 |
| Aethylformiat | $C_2H_5.CHO_2$ | 401100 | 400060 | 495960 | 95900 | 94160 |
| Methylpropionat | $CH_3.C_3H_5O_2$ | 556130 | 553950 | 661280 | 107330 | 105010 |
| Aethylacetat | $C_2H_5.C_2H_3O_2$ | 548670 | 546570 | 661280 | 114710 | 112390 |
| Propylformiat | $C_3H_7.CHO_2$ | 560970 | 558800 | 661280 | 102480 | 100160 |
| Methylisobutyrat | $CH_3.C_4H_7O_2$ | 719970 | 716940 | 826600 | 109660 | 106760 |
| Isobutylformiat | $C_4H_9.CHO_2$ | 723200 | 719900 | 826600 | 106700 | 103800 |
| Allylformiat | $C_3H_5.CHO_2$ | 529980 | 527900 | 592920 | 65020 | 63280 |
| Dimethylcarbonat | $(CH_3)_2CO_3$ | 359930 | 357570 | 495960 | 138390 | 136360 |
| Diäthylcarbonat | $(C_2H_5)_2CO_3$ | 678960 | 674100 | 826600 | 152500 | 149310 |
| Aethylnitrat | $C_2H_5.NO_3$ | 325690 | 324040 | 364820 | 40780 | 38750 |

## Nitroverbindungen und Nitrite.

Verbrennung: $C_aH_bNO_c + \left(2a + \frac{b}{2} - c\right)O = aCO_2 + \frac{b}{2}H_2O + N.$

| Name | Molecularformel | Verbrennungswärme des Körpers | | Bildungswärme der Producte | Bildungswärme des Körpers | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | als Dampf b. Siedepunkt | als Gas bei 18° | | bei const. Druck | bei const. Volumen |
| Nitromethan | $CH_3.NO_2$ | 182230$^c$ | 180900$^c$ | 199500$^c$ | 18600$^c$ | 17440$^c$ |
| Nitroäthan | $C_2H_5.NO_2$ | 340040 | 337940 | 364820 | 26880 | 25140 |
| Aethylnitrit | $C_2H_5.O.NO$ | 334200 | 334210 | 364820 | 30610 | 28870 |
| Isobutylnitrit | $C_4H_9.O.NO$ | 649400 | 647660 | 695460 | 47800 | 44900 |
| Amylnitrit | $C_5H_{11}O.NO$ | 815860 | 812640 | 860780 | 48140 | 44660 |

## Zweite Abtheilung.

# Theoretische Untersuchungen
über die
# ärmephänomene organischer Körper.

---

# Grundlage der Untersuchungen.

In der ersten Abtheilung habe ich eine genaue Beschreibung meiner experimentellen Untersuchungen gegeben. Sowohl die benutzte Methode als auch die Art der Berechnung der Versuche ist ausführlich mitgetheilt, und von den direkten Beobachtungen ist so viel aufgenommen worden als nothwendig erschien, um den Gang der experimentellen Untersuchung in seinen Einzelnheiten verfolgen zu können und eine Wiederholung der Versuche durch andere Forscher zu ermöglichen.

Die numerischen Resultate der Untersuchungen sind am Schluss der ersten Abtheilung in Tabellen zusammengestellt, so dass jetzt der Uebergang zur theoretischen Bearbeitung der Resultate möglich ist, ohne von den Einzelnheiten des experimentellen Materials gestört zu werden.

Die erwähnten Tabellen umfassen ausser der experimentell gefundenen Verbrennungswärme der untersuchten Verbindungen auch die aus derselben berechnete Bildungswärme, welche als der Unterschied zwischen der Bildungswärme der Verbrennungsproducte und der Verbrennungswärme der Verbindung erhalten wird. In der Berechnung ist überall die Bildungswärme der Kohlensäure gleich 96960$^c$ gesetzt und diejenige des flüssigen Wassers bei 18$^0$ gleich 68360$^c$. Aus der so gefundenen Bildungswärme der verbrannten Verbindung, welche für denselben Luftdruck der Verbindung und der Producte giltig ist, findet man in angegebener Weise (vgl. S. 40) die Bildungswärme für constantes Volumen der Verbindung und der Producte.

Dies ist der Werth, welcher die Grundlage für die theoretischen Untersuchungen bilden wird.

Die von mir direkt gemessene Verbrennungswärme bezieht sich auf den gas- oder dampfförmigen Zustand der untersuchten Verbindungen; denn die bei der Lufttemperatur nicht gasförmigen Körper wurden im Universalbrenner (S. 15) ausserhalb des Calorimeters in Dampf verwandelt und dann als solcher verbrannt. Aus der für den Siedepunkt oder eine etwas niedrigere Temperatur gefundenen Verbrennungswärme des Dampfes wurde weiter diejenige berechnet, welche der Dampf bei 18° zeigen würde, wenn er bei dieser Temperatur im gasförmigen Zustande auftreten könnte (vgl. S. 39).

Die aus der Verbrennungswärme berechnete **Bildungswärme gilt folglich für den gasförmigen Zustand der sich bildenden Verbindung und zwar für eine Temperatur der Bestandtheile und der Verbindung von 18°.** Man könnte selbstverständlich jede andere Temperatur wählen, nur muss man alle Werthe für dieselbe Temperatur und denselben physikalischen Zustand der Körper berechnet haben, um sie vergleichbar zu machen; ich habe die gewöhnliche Temperatur meines Arbeitslocals, 18° C, als normale Temperatur gewählt.

---

# I.

# Abhängigkeit der Wärmephänomene von der Constitution der Molecüle.

---

## 1. Einfluss der Homologie auf die Verbrennungswärme.

Schon vor mehr als 30 Jahren haben Favre und Silbermann die Verbrennungswärme mehrerer organischer Körper bestimmt (vgl. Ann. chim. phys. (3) Bd. 34, S. 357 ff.) Aus der Gruppe der Paraffine, von welcher damals nur wenige Glieder bekannt waren, wurde nur Methan der Untersuchung unter-

fen; reichhaltiger war die Gruppe der Olefine vertreten, denn
ser Aethylen und Amylen wurden drei feste Glieder dieser
ippe behandelt. Von einfachen Aethern sind zwei und von
ı Alkoholen vier der Verbrennung im Calorimeter unter-
fen worden; ferner bestimmten diese Forscher die Verbren-
ıgswärme von fünf Säuren und einigen zusammengesetzten
herarten.

Für die Gruppe der Olefine zeigte die auf ein Gramm des
glichen Körpers berechnete Verbrennungswärme eine Ab-
ıme mit steigendem Moleculargewicht, und die genannten
rscher waren der Meinung, dass die Verbrennungswärme für
Gramm des Körpers sich um eine constante Grösse, 37,5$^c$,
jedes folgende Glied der Reihe dieser polymeren Körper
lere.

Die Versuche über die Alkohole führten jedoch zu dem ent-
gengesetzten Resultat; denn für dieselben ist die auf ein Gramm
s Alkohols berechnete Verbrennungswärme um so grösser, je
össer das Moleculargewicht des Alkohols ist. Die genannten
rscher betrachteten deshalb diese Verbindung als Hydrate
r Olefine, in welchen nur der letzte Bestandtheil als Wärme
zeugend angenommen wurde, während das Wasser das Mole-
largewicht vermehrt und deshalb die auf die Gewichtseinheit
llende Verbrennungswärme um so weniger vermindert, je
her das Moleculargewicht wird. Eine ähnliche Auffassung
achte sich auch für die Erklärung der Verbrennungswärme
r Säuren und der Ester geltend.

Solche allgemeine Schlüsse sowie auch einige Anwendungen
rselben auf die Verbrennungswärme isomerer Verbindungen
nnten bei dem vorhandenen sehr beschränkten Material wohl
wahrscheinlich sich herausstellen, zumal da die zu Gebote
henden Körper nicht alle in demselben physikalischen Zu-
ınde untersucht wurden.

Die damalige Entwickelung der Moleculartheorie änderte
ld die Art der Auffassung und schon im Jahre 1869 gab
of. L. Hermann in Zürich eine der neuen Theorie ange-
ssenere Interpretation der numerischen Resultate der be-
rochenen Versuche (vgl. Vierteljahrsschrift der Naturf. Ges.
Zürich 1869, S. 36 ff.; auch Chemisches Centralblatt 1869,

No. 34—35). Derselbe sucht die regelmässige Aenderung der Verbrennungswärme der homologen Verbindungen nicht in der für die Gewichtseinheit berechneten Verbrennungswärme, sondern in derjenigen des Moleculargewichts des Körpers und zwar für denselben physikalischen Zustand. Dass diese Betrachtungsweise wenigstens annähernd richtig ist, geht schon daraus hervor, dass, wenn das Molecül des Körpers seinen Inhalt um ein Atom Kohlenstoff und ein Molecül Wasserstoff ändert, dann die Verbrennungswärme des Molecüls des Körpers um diejenige des hinzutretenden Kohlenstoffs und Wasserstoffs wachsen muss; nur erreicht die Zunahme nicht den vollen Werth dieser beiden Grössen, weil die Bindung der neuen Bestandtheile des Molecüls durch die Verbrennung aufgehoben werden muss, was einen Aufwand von Arbeit erfordert und wodurch also die Zunahme der Verbrennungswärme entsprechend vermindert wird. Die älteren Bestimmungen sind nun leider nicht so genau, dass sie eine Entscheidung über die Frage bezüglich einer constanten Aenderung in der Verbrennungswärme für homologe Körper gestatteten (vgl. Ber. d. Deutschen chem. Ges. 1869 S. 482 ff.); Hr. Hermann erklärt denn auch, dass Abweichungen noch bis zu fünf Procent durch Ungenauigkeiten der empirischen Daten erklärt werden könnten.

Im Einklang mit der Moleculartheorie, welche eine Bindung sämmtlicher Atome im Molecül annimmt, muss folglich die Verbrennungswärme eines Körpers von derjenigen seiner Bestandtheile um so mehr verschieden sein, je grösser die Anzahl der Bindungen und die Stärke derselben ist, und Hr. Hermann versuchte denn auch aus den damals vorliegenden Daten die Verbrennungswärme nach allgemeinen Formeln theoretisch zu berechnen, aber schon für einfache Verbindungen wie Methyl, Methylalkohol, Essigsäure und Methylformiat, fanden so starke Abweichungen statt, dass andere hypothetische Factoren als gleichzeitig wirkend angenommen wurden. Auch versucht der genannte Forscher aus der Verbrennungswärme Schlüsse bezüglich der Constitution einiger der von Favre und Silbermann untersuchten Körper, z. B. Phenol, zu ziehen, aber wegen der Unzulänglichkeit des Materials und dem Mangel an hinreichender Genauigkeit bieten dieselben nur einen ge-

ringen Werth. Hr. Hermann hat aber einen richtigen Weg zur Deutung der experimentellen Resultate eingeschlagen, leider jedoch dieselben nicht durch neue Beobachtungen vermehrt. — Spätere Untersuchungen von Herrn Berthelot über die Verbrennungswärme homologer Kohlenwasserstoffe und einiger Haloidverbindungen, deren Detail bis jetzt noch nicht bekannt geworden ist, und die sich deshalb der Kritik entziehen, scheinen stark gegen einen constanten Unterschied in der Verbrennungswärme homologer Körper zu sprechen. So ist nach den Angaben Berthelot's der Unterschied der molecularen Verbrennungswärme zwischen Methan und Aethan 175800$^c$, zwischen diesem und Propan 164200$^c$; ferner zwischen Aethylen und Propylen und zwischen Acetylen und Allylen resp. 165900$^c$ und 148400$^c$; ebenfalls zwischen Methylchlorid und Aethylchlorid 153000$^c$ und zwischen den entsprechenden beiden Bromiden 149100$^c$; dann zwischen Methylenchlorid und Aethylidenchlorid 160300$^c$, und doch gelten diese Unterschiede alle für denselben physikalischen Zustand der untersuchten Körper, nämlich den gasförmigen. Insofern Herrn Berthelots Untersuchungen auf Genauigkeit Anspruch machen können, findet somit kein constanter Unterschied in der Verbrennungswärme homologer Körper statt, selbst nicht innerhalb derselben Gruppe von Verbindungen, denn die untersuchten drei Paraffine geben Unterschiede von 175800 und 164200$^c$, während der Unterschied für Acetylen und Allylen gar auf 148400$^c$ herabgeht. Wahrscheinlicher ist aber die Annahme, dass die Abweichungen von der Ungenauigkeit der Versuche herrühren.

Die Untersuchungen von Herrn Louguinine führen zu Resultaten, welche den eben besprochenen entschieden entgegengesetzt sind; denn die Verbrennungswärme der vier von diesem Forscher untersuchten Alkohole, Propyl-, Isobutyl-, Amyl- und Caprylalkohol, zeigen Unterschiede von resp. 156400$^c$, 156900$^c$ und 156200$^c$ für die Körper im flüssigen Zustande, bestätigen folglich die Constanz der Unterschiede.

Meine S. 221 ff. dieses Bandes zusammengestellten Resultate bezüglich der Verbrennungswärme der organischen Verbindungen bieten nun ein reichhaltiges Material zur Beantwortung der Frage, ob ein constanter Unterschied in der

Verbrennungswärme der Glieder einer homologen Reihe von Verbindungen stattfindet, und ob der Unterschied für verschiedene Reihen sich übereinstimmend herausstellt. Meine Zahlen beziehen sich alle auf den gasförmigen Zustand der Körper und für eine Temperatur von etwa 18°; für Körper, deren Siedepunkt höher liegt, ist die Verbrennungswärme des Dampfes auf diejenige desselben bei 18° und normaler Dichte nach den S. 37ff. entwickelten Principien zurückgeführt. Die folgende Tabelle enthält eine Zusammenstellung der Unterschiede in der Verbrennungswärme zweier Glieder einer Reihe von homologen Verbindungen.

Tabelle 11.

| Verbindung | Molecular-formel | Verbrennungswärme f. d. gasförm. Zustand b. 18° | Unterschied |
|---|---|---|---|
| | | **Paraffine.** | |
| Methan | $CH_4$ | 211930c | — |
| Aethan | $C_2H_6$ | 370440 | 1. 158510c |
| Propan | $C_3H_8$ | 529210 | 2. 158175 |
| Trimethylmethan | $C_4H_{10}$ | 687190 | 3. 158110 |
| Tetramethylmethan | $C_5H_{12}$ | 847110 | 4. 158562 |
| Diisopropyl | $C_6H_{14}$ | 999200 | 5. 157268 |
| | | **Olefine.** | |
| Aethylen | $C_2H_4$ | 333350 | — |
| Propylen | $C_3H_6$ | 492740 | 1. 159390 |
| Isobutylen | $C_4H_8$ | 650620 | 2. 158635 |
| Trimethyläthylen | $C_5H_{10}$ | 807630 | 3. 158093 |
| | | **Acetylene.** | |
| Acetylen | $C_2H_2$ | 310050 | — |
| Allylen | $C_3H_4$ | 467550 | 1. 157500 |

| Verbindung | Molecular-formel | Verbrennungswärme f. d. gasförm. Zustand b. 18° | Unterschied |
|---|---|---|---|
| **Haloidverbindungen.**[1] | | | |
| Methylchlorid | $CH_3Cl$ | 164630[c] | — |
| Aethylchlorid | $C_2H_5Cl$ | 321930 | 1. 157600[c] |
| Propylchlorid | $C_3H_7Cl$ | 480200 | 2. 157785 |
| Isobutylchlorid | $C_4H_9Cl$ | 637910 | 3. 157727 |
| Vinylchlorid | $C_2H_3Cl$ | 286160 | — |
| Monochlorpropylen | $C_3H_5Cl$ | 441190 | } 1. 155685 |
| Allylchlorid | $C_3H_5Cl$ | 442500 | |
| Aethylenchlorid | $C_2H_4Cl_2$ | 272000 | } — |
| Aethylidenchlorid | $C_2H_4Cl_2$ | 272050 | |
| Chloracetol | $C_3H_6Cl_2$ | 429520 | 1. 157495 |
| Methylbromid | $CH_3Br$ | 184710 | — |
| Aethylbromid | $C_2H_5Br$ | 341820 | 1. 157110 |
| Propylbromid | $C_3H_7Br$ | 499290 | 2. 157290 |
| Methyljodid | $CH_3J$ | 201510 | — |
| Aethyljodid | $C_2H_5J$ | 359160 | 1. 157650 |
| **Nitrile und Amine.** | | | |
| Acetonitril | $C_2H_3N$ | 312140 | — |
| Propionitril | $C_3H_5N$ | 471450 | 1. 159310 |
| Methylamin | $CH_5N$ | 258320 | — |
| Aethylamin | $C_2H_7N$ | 415670 | 1. 157350 |
| Propylamin | $C_3H_9N$ | 575740 | 2. 158710 |
| Amylamin | $C_5H_{13}N$ | 890580 | 4. 158065 |

[1]) Die hier benutzten Zahlen geben die Verbrennungswärme für eine Verbrennung, nach welcher Chlor als Chlorwasserstoffgas, Brom als Bromdampf und Jod als fester Körper in den Verbrennungsproducten enthalten sind; die Benutzung der für andere Beschaffenheit der Producte geltenden Verbrennungswärme (vgl. Seite 222) führt selbstverständlich zu genau denselben Unterschieden wie die in der vierten Spalte enthaltenen.

| Verbindung | Molecular-formel | Verbrennungswärme f. d. gasförm. Zustand b. 18° | Unterschied |
|---|---|---|---|
| Dimethylamin | $C_2H_7N$ | $420460^c$ | — |
| Diäthylamin | $C_4H_{11}N$ | 734500 | 2. $157020^c$ |
| Trimethylamin | $C_3H_9N$ | 582630 | — |
| Triäthylamin | $C_6H_{15}N$ | 1052380 | 3. 156583 |
| **Einfache und gemischte Aether.** | | | |
| Dimethyläther | $C_2H_6O$ | 349360 | — |
| Methyläthyläther | $C_3H_8O$ | 505870 | 1. 156510 |
| Diäthyläther | $C_4H_{10}O$ | 659600 | 2. 155120 |
| **Alkohole.** | | | |
| Methylalkohol | $CH_4O$ | 182230 | — |
| Aethylalkohol | $C_2H_6O$ | 340530 | 1. 158300 |
| Propylalkohol | $C_3H_9O$ | 498630 | 2. 158200 |
| Isobutylalkohol | $C_4H_{10}O$ | 658490 | 3. 158753 |
| Isoamylalkohol | $C_5H_{12}O$ | 820070 | 4. 159460 |
| **Aldehyde und Ketone.** | | | |
| Acetaldehyd | $C_2H_4O$ | 281900 | — |
| Propionaldehyd | $C_3H_6O$ | 440720 | 1. 158820 |
| Isobutyraldehyd | $C_4H_8O$ | 599940 | 2. 159020 |
| Dimethylketon | $C_3H_6O$ | 437250 | — |
| Methylpropylketon | $C_5H_{10}O$ | 754190 | 2. 158470 |
| **Säuren.** | | | |
| Ameisensäure | $CH_2O_2$ | 69390 | — |
| Essigsäure | $C_2H_4O_2$ | 225350 | 1. 155960 |
| Propionsäure | $C_3H_6O_2$ | 386510 | 2. 158560 |
| **Sulfide.** | | | |
| Methylsulfhydrat | $CH_4S$ | 298810 | — |
| Aethylsulfhydrat | $C_2H_6S$ | 455650 | 1. 156840 |
| Dimethylsulfid | $C_2H_6S$ | 457350 | — |
| Diäthylsulfid | $C_4H_{10}S$ | 772170 | 2. 157410 |

| Verbindung | Molecular-formel | Verbrennungswärme f. d. gasförm. Zustand b. 18° | Unterschied |
|---|---|---|---|
| | Zusammengesetzte Aether. | | |
| Methylformiat | $C_2H_4O_2$ | 241210 | — |
| Methylacetat | $C_3H_6O_2$ | 399240 | 1. 158030 |
| Methylpropionat | $C_4H_8O_2$ | 553950 | 2. 156370 |
| Methylisobutyrat | $C_5H_{10}O_2$ | 716940 | 3. 158580 |
| Aethylformiat | $C_3H_6O_2$ | 400060 | 1. 158850 |
| Propylformiat | $C_4H_8O_2$ | 558800 | 2. 158790 |
| Isobutylformiat | $C_5H_{10}O_2$ | 719900 | 3. 159560 |
| Dimethylcarbonat | $(CH_3)_2CO_3$ | 357570 | — |
| Diäthylcarbonat | $(C_2H_5)_2CO_3$ | 674100 | 2. 158260 |
| | Nitroverbindungen. | | |
| Nitromethan | $CH_3NO_2$ | 180900 | — |
| Nitroäthan | $C_2H_5NO_2$ | 337940 | 1. 157040 |

In der Tabelle sind im ganzen 44 Differenzen zwischen der Verbrennungswärme homologer Verbindungen gegeben; man sieht, dass diese Grössen nur wenig von einander abweichen, sodass einerseits die Verbrennungswärmen der einander folgenden Glieder einer Gruppe von homologen Verbindungen einen fast constanten Unterschied zeigen, anderseits aber auch dass dieser Unterschied fast denselben Werth in den verschiedenen Gruppen besitzt. Der Mittelwerth sämmtlicher 44 Differenzen ist 157870$^c$; die bei weiten meisten Werthe liegen in der Nähe dieser Zahl; nur fünf derselben entfernen sich über ein Procent vom Mittel; die grössten Abweichungen sind 155120$^c$ und 159560$^c$. Bei dieser grossen Uebereinstimmung und mit Rücksicht darauf, dass diese Werthe Differenzen zwischen Grössen sind, die wie alle Beobachtungen nur approximative Gültigkeit haben, darf man wohl als erwiesen erachten, dass der Unterschied in der Verbrennungswärme zweier benachbarter Glieder einer homologen Gruppe von Verbindungen sich einer constanten

Grösse sehr nähert, und dass diese Grösse für alle Gruppen in der Nähe von 157870$^c$ liegt.

Schon oben habe ich die Ursache dieser Erscheinung besprochen. Homologe Verbindungen entstehen bekanntlich, wenn ein an Kohlenstoff gebundenes Wasserstoffatom durch das Radikal $CH_3$ ersetzt wird; die Funktion desselben wird in allen Fällen eine ähnliche, und folglich muss auch die Verbrennungswärme eine gleich grosse Aenderung erleiden, wenn keine Nebenwirkungen stattfinden. Wahrscheinlich ist es, dass die Aenderung der Verbrennungswärme in den verschiedenen Gruppen von Verbindungen geringe Unterschiede darbieten, und dass auch dieser Unterschied innerhalb derselben Gruppe sich etwas mit der Anzahl der Substitutionen ändert, aber bis jetzt kann aus den Versuchen, wenigstens für Glieder derselben Gruppe von Verbindungen, keine solche Aenderung mit Sicherheit abgeleitet werden; es wäre demnach unnütz die Aufgabe durch Annahme einer solchen Aenderung zu erschweren, und ich betrachte deshalb bis auf weiteres den Unterschied in der Verbrennungswärme homologer Verbindungen als eine constante Grösse.

## 2. Gleichwerthigkeit der vier Affinitäten des Kohlenstoffs.

Die Frage, ob die Affinitäten oder Valenzen des Kohlenstoffatoms gleichwerthig sind oder nicht, ist schon oft Gegenstand der Untersuchung verschiedener Forscher gewesen; bis jetzt ist aber kein Beispiel beigebracht worden, aus welchem in ungezwungener Weise der Schluss auf eine Ungleichheit der Valenzen gemacht werden kann, und man ist daher durchaus berechtigt, die Gleichheit vorauszusetzen, solange kein entscheidender Beweis für die entgegengesetzte Annahme geliefert wird.

Durch die vorliegende Arbeit kann ein Beitrag zur Beantwortung der aufgestellten Frage gegeben werden, und sind mehrere der Untersuchungen mit Rücksicht hierauf durchgeführt

worden. Die im vorhergehenden Abschnitt aufgestellte Tabelle, welche eine Zusammenstellung der aus meinen Untersuchungen hervorgehenden Unterschiede der Verbrennungswärme zweier homologen Verbindungen enthält, zeigt, dass dieser Unterschied sich überall derselben Grösse nähert, obgleich die untersuchten höheren Glieder der homologen Reihen der allgemeinen chemischen Theorie zufolge bald in der einen bald in der anderen Art durch Substitution von $CH_3$ anstatt H aus dem ersten Gliede der Reihe entstanden sind.

Besonders beachtenswerth in dieser Beziehung ist die Untersuchung über die Paraffine; denn von den untersuchten fünf Paraffinen: Methan, Aethan, Propan, Trimethylmethan und Tetramethylmetan, entstehen die vier letzten aus dem Methan, wenn die vier Atome Wasserstoff im Molecül des Methans nach und nach durch Methylpartikeln ersetzt werden; so entstehen dann aus dem Methan: Methylmethan (Aethan), Dimethylmethan (Propan), Trimethylmethan und Tetramethylmethan. Ein Blick auf die Tabelle des vorhergehenden Abschnittes (Seite 242) lässt nun erkennen, dass die Verbrennungswärme in allen vier Fällen gleich stark wächst, d. h. dass die Substitution von einem Atom Wasserstoff des Methans durch einen Partikel Methyl stets eine gleich starke Wärmetönung zur Folge hat. Vorausgesetzt, dass die vier Affinitäten des Kohlenstoffs ungleich gross wären, so würden auch die vier Atome Wasserstoff des Methans ungleich stark an das Kohlenstoffatom gebunden sein, und die Substitution derselben durch dasselbe Radikal (Methyl) müsste dann ungleiche Wärmetönungen zur Folge haben; da aber die Aenderung der Verbrennungswärme für alle vier Substitutionen dieselbe ist, so spricht diese Erscheinung sehr für die Gleichheit der vier Affinitäten des Kohlenstoffs.

Auch die Versuche über die Haloidverbindungen führen zu dem Schluss, dass die vier Affinitäten des Kohlenstoffs gleich gross sind, denn substituirte Chlorverbindungen der Kohlenwasserstoffe zeigen eine Verbrennungswärme, die von der Stellung des substituirten Wasserstoffatoms unabhängig ist. So ist die Verbrennungswärme, für den gasförmigen Zustand bei 18° berechnet

für Allylchlorid 442500$^c$
für Monochlorpropylen 441190,

welche Verbindungen beide der Molecularformel $C_3H_5Cl$ entsprechen, aber ungleich constituirt sind; der allgemeinen Auffassung zufolge ist die rationelle Molecularformel des ersten Körpers $CH_2:CH.CH_2Cl$, diejenige des untersuchten Monochlorpropylens dagegen $CH_2:CCl.CH_3$; das Chloratom hat eine verschiedene Stellung im Molecül, und die physikalischen und chemischen Eigenschaften sind folglich auch nicht dieselben, z. B. der Siedepunkt um 23$^0$ höher für den ersten als für den letzten Körper; die Verbrennungswärme zeigt aber fast keinen Unterschied.

Eine ähnliche Erscheinung findet sich bei Aethylenchlorid und Aethylidenchlorid, die Verbrennungswärme für den gasförmigen Zustand bei 18$^0$ ist

für Aethylenchlorid 272000$^c$
für Aethylidenchlorid 272050;

hier ist die Uebereinstimmung eine vollständige. Die rationelle Molecularformel wird der herrschenden Theorie zufolge für den ersten Körper $CH_2Cl.CH_2Cl$, für Aethylidenchlorid dagegen $CH_3.CHCl_2$; im letzten Körper sind beide Chloratome an dasselbe Kohlenstoffatom geknüpft, im ersten dagegen zwischen den beiden Kohlenstoffatomen vertheilt. Die Eigenschaften der beiden Körper sind sehr verschieden, z. B. die Siedepunkte um 26$^0$, aber die Verbrennungswärme ist dieselbe; die Substitution vom Wasserstoff des Propylens durch Chlor findet für beide Körper unter gleich grosser Wärmetönung statt, was ebenfalls einen gleichen Werth der Affinitäten des Kohlenstoffatoms als sehr wahrscheinlich erscheinen lässt.

Bekanntlich hat man eine Isomerie zwischen Methylchlorid verschiedener Darstellung vermuthet (vgl. Kolbe's Lehrbuch Band I Seite 87), und die Feststellung einer solchen Erscheinung würde selbstverständlich ganz entscheidend für eine Ungleichheit der vier Kohlenstoffaffinitäten sprechen. Ich habe deshalb auch meine Aufmerksamkeit auf diesen Punkt gerichtet und wählte für die Untersuchung Methylamin von verschiedener Abstammung. Vier Präparate, die respective aus Methylbromid,

Acetamid, Methylnitrat und Chlorpikrin dargestellt waren, wurden der Untersuchung unterworfen; die Verbrennungswärme dieser vier Körper war sehr nahe gleich gross (vgl. die Specialuntersuchung Seite 130 ff.) und ist dies ein Beweis für die Identität des aus den vier Körpern dargestellten Amins.

Durch die besprochenen und andere Versuche wird deshalb die Gleichwerthigkeit der vier Affinitäten des Kohlenstoffs höchst wahrscheinlich. Dieselbe wird nun auch als die Grundlage für fernere Deutung der gewonnnenen thermochemischen Daten benutzt werden. Solange keine Thatsache, die endgiltig für die Ungleichheit der vier Affinitäten entscheidet, bekannt ist, würde man sich die Aufgabe in unnöthiger Weise erschweren, wenn man eine solche voraussetzen wollte. Einfachheit und Klarheit ist der sicherste Weg zur Wahrheit, und man verlasse ihn nicht, bevor die Thatsachen dazu zwingen.

---

### 3. Einfluss des Kohlenstoffs auf die Verbrennungswärme.

Ein flüchtiger Blick auf die Seite 221 ff. gegebene Zusammenstellung der Verbrennungswärme der organischen Verbindungen zeigt, dass eine Vermehrung der Anzahl der Kohlenstoffatome im Molecül eine Vergrösserung der Verbrennungswärme hervorbringt. So wächst die Verbrennungswärme des Methans, wenn sein Molecül durch Aufnahme von einem Atom Kohlenstoff in Aethylen übergeführt wird, von 211930$^c$ auf 333350$^c$ d. h. um 121420$^c$. Die Erklärung dieser Erscheinung liegt auf der Hand, denn durch die Verbrennung der Verbindung wird das Kohlenstoffatom zu Kohlensäure, d. h. es sättigt sich mit Sauerstoff, zu welchem Körper der Kohlenstoff eine weit grössere Affinität als zu irgend einem anderen Körper zeigt, und die Bildung eines Molecül Kohlensäure ist deshalb von einer weit grösseren Wärmeentwickelung begleitet als die Wärmemenge, welche zur Trennung eines Atoms Kohlenstoff von den übrigen Atomen des Molecüls erforderlich ist.

Ferner zeigt eine Vergleichung der durch die Aufnahme

eines Atoms Kohlenstoff hervorgebrachten Vermehrung der Verbrennungswärme mit derjenigen des Kohlenstoffs im ungebundenen Zustande, welche für den amorphen Kohlenstoff zu 96960$^c$ gesetzt werden kann, dass erstere grösser ist als letztere, d. h. dass der Kohlenstoff als Bestandtheil einer chemischen Verbindung eine grössere Verbrennungswärme besitzt als im freien Zustande. Auch diese Erscheinung kann in ungezwungener Weise erklärt werden, wenn man voraussetzt, dass der freie Kohlenstoff aus Molecülen besteht, deren Atome innig an einander gebunden sind, während die Atome des Kohlenstoffs der chemischen Verbindungen mehr oder weniger getrennt auftreten. Für gasförmige Körper könnte man vielleicht geneigt sein die Ursache der Vermehrung der Verbrennungswärme des Kohlenstoffs dadurch zu erklären, dass derselbe in solchen Körpern im gasförmigen Zustande sich befindet, während er im freien Zustande als fester Körper auftritt; aber diese Erklärung genügt nicht, denn auch eine Vermehrung der Kohlenstoffatome flüssiger und fester Verbindungen bringt ein ähnliches starkes Steigen der Verbrennungswärme hervor. So beträgt z. B. der Unterschied in der Verbrennungswärme von Allylalkohol und Aethylalkohol im flüssigen Zustand 122790$^c$ während derselbe für den gasförmigen Zustand der beiden Körper 124230$^c$ erreicht; der Unterschied ist angenähert gleich gross, aber weit von der Verbrennungswärme des amorphen Kohlenstoffs, 96960$^c$, entfernt. Die grössere Verbrennungswärme des Kohlenstoffs der chemischen Verbindung gegenüber der des freien Kohlenstoffs muss deshalb in der zuerst genannten Art erklärt werden; d. h. die durch die Verbrennung des freien Kohlenstoffs hervorgebrachte Spaltung des Kohlenstoffmolecüls in Atome erfordert einen weit grösseren Kraftaufwand als die Abtrennung einer gleichen Anzahl von Kohlenstoffatomen aus einer chemischen Verbindung. Wir wollen jetzt das vorliegende reichhaltige Material benutzen, um den Einfluss einer Vermehrung der Kohlenstoffatome im Molecül auf die Verbrennungswärme näher zu ermitteln.

Durch Aufnahme eines Atoms Kohlenstoff in einem gesättigten Molecül entstehen gewöhnlich die sogenannten un-

gesättigten Verbindungen; aus den Paraffinen und den Derivaten derselben entstehen in dieser Weise die Olefine und ihre Derivate. Eine Vergleichung der Verbrennungswärme dieser zwei Hauptgruppen von Körpern giebt somit ein Mittel zur näheren Ergründung des gesuchten Einflusses des hinzutretenden Kohlenstoffatoms auf die Verbrennungswärme. Die folgende Tabelle enthält die aus meinem Material sich ergebenden Beispiele.

Tabelle 12.

| Verbindung | Molecular-formel | Verbrennungswärme für 1 Mol. des gasförm. Körpers bei 18° | Unterschied |
|---|---|---|---|
| Methan | $CH_4$ | 211930[c] | 121420[c] |
| Aethylen | $C_2H_4$ | 333350 | |
| Aethan | $C_2H_6$ | 370440 | 122300 |
| Propylen | $C_3H_6$ | 492740 | |
| Propan | $C_3H_8$ | 529210 | 121410 |
| Isobutylen | $C_4H_8$ | 650620 | |
| Trimethylmethan | $C_4H_{10}$ | 687190 | 120440 |
| Isoamylen | $C_5H_{10}$ | 807630 | |
| Trimethylmethan | $C_4H_{10}$ | 687190 | 2. 122815 |
| Diallyl | $C_6H_{10}$ | 932820 | |
| Methylchlorid | $CH_3Cl$ | 164770 | 121390 |
| Monochloräthylen | $C_2H_3Cl$ | 286160 | |
| Aethylchlorid | $C_2H_5Cl$ | 321930 | 119260 |
| Monochlorpropylen | $C_3H_5Cl$ | 441190 | |
| Perchlormethan | $CCl_4$ | 75930[1] | 119140 |
| Perchloräthylen | $C_2Cl_4$ | 195070[1] | |
| Aethylchlorid | $C_2H_5Cl$ | 321930 | 120570 |
| Allylchlorid | $C_3H_5Cl$ | 442500 | |
| Athylbromid | $C_2H_5Br$ | 341820 | 120300 |
| Allylbromid | $C_3H_5Br$ | 462120 | |

[1]) Die beiden Werthe gelten für eine Verbrennung der Körper zu Kohlensäure und Chlor, also der Ausdruck $\beta$ der Tabelle Seite 225. Für die übrigen Haloidverbindungen ist wie vorher der Ausdruck $\alpha$ benutzt.

| Verbindung | Molecular-formel | Verbrennungswärme für 1 Mol. des gasförm. Körpers bei 18° | Unterschied |
|---|---|---|---|
| Methyläthyläther | $CH_3.O.C_2H_5$ | 505870° | 121330° |
| Methylallyläther | $CH_3.O.C_3H_5$ | 627200 | |
| Diäthyläther | $C_2H_5.O.C_2H_5$ | 659600 | 2. 125750 |
| Diallyläther | $C_3H_5.O.C_3H_5$ | 911100 | |
| Aethylalkohol | $C_2H_5.OH$ | 340530 | 124230 |
| Allylalkohol | $C_3H_5.OH$ | 464760 | |
| Aethylamin | $C_2H_5.NH_2$ | 415670 | 115610 |
| Allylamin | $C_3H_5.NH_2$ | 531280 | |

Die Tabelle enthält in 14 Beispielen den Unterschied der Verbrennungswärme zweier Verbindungen, deren Molecüle um ein Atom Kohlenstoff verschieden sind; die gefundenen, in der letzten Spalte enthaltenen Werthe, weichen nur wenig von einander; doch zeigen die drei letzten Zahlen, welche aus einer Vergleichung von Aethyl- und Allylverbindungen hervorgehen, etwas grössere Unterschiede. Der Mittelwerth aller 14 Zahlen ist 121085°, für die sechs letzten, welche alle aus Allyl- und Aethylverbindungen abgeleitet sind, ist der Mittelwerth 121300°; der Unterschied der beiden Mittelwerthe ist so gering, dass es für die Anwendung ziemlich gleichgiltig ist, welchen man wählen wird; ich werde vorläufig das Mittel aus allen 14 Beispielen vorziehen und setze somit die Vermehrung der Verbrennungswärme für ein Atom Kohlenstoff gleich 121090°.

Der so gefundene Werth 121090° ist die Verbrennungswärme eines in einer gasförmigen Verbindung enthaltenen Kohlenstoffatoms, um diejenige Grösse vermindert, die zur Abspaltung desselben aus der Verbindung erforderlich ist. In allen Beispielen der Tabelle wird das hinzutretende Kohlenstoffatom die gesättigte Verbindung in eine ungesättigte Verbindung verwandeln, und es wird, der herrschenden Anschauungen zufolge, durch eine doppelte Bindung an ein anderes Kohlenstoffatom geknüpft. Die Grösse der durch diese Bindung entwickelten Wärmemenge ist eben der Unterschied zwischen der wahren Verbrennungswärme eines isolirten Kohlenstoffatoms

und der oben gefundenen Grösse 121090^c^. Wird nun jene durch $f.c$, die durch die doppelte Bindung zweier Kohlenstoffatome entbundene Wärmemenge durch $v_2$ bezeichnet, so wird

$$f.c = 121090^c + v_2 \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (38)$$

d. h. die wahre Verbrennungswärme eines isolirten Kohlenstoffatoms ist gleich 121090^c^ vermehrt um die Wärmetönung der sogenannten doppelten Bindung.

Den Einfluss des Kohlenstoffs auf die Verbrennungswärme hätte man auch aus einer Vergleichung von Verbindungen mit sogenannten doppelten und dreifach gebundenen Kohlenstoffatomen ableiten können; so ist der Unterschied zwischen der Verbrennungswärme des Allylens ($C_3H_4$) und des Aethylens ($C_2H_4$) gleich 134200^c^, und dieser Werth wird dann die wahre Verbrennungswärme des isolirten Kohlenstoffatoms um die Wärmetönung der dreifachen und einfachen Bindung vermehrt und um diejenige der doppelten Bindung vermindert, d. h.

$$f.c = 134200^c + v_1 + v_3 - v_2.$$

Die Zahl der vorhandenen Untersuchungen über die Verbrennungswärme von Körpern mit dreifacher Bindung ist nur klein, und die abzuleitenden Werthe werden daher auch auf geringere Genauigkeit Anspruch machen können als durch die oben durchgeführte Untersuchung, nach welcher 14 Beispiele zur Verfügung stehen; wir werden deshalb vorläufig nur den oben abgeleiteten Ausdruck für $f.c$ für die weitere Anwendung benutzen.

---

## 4. Einfluss des Wasserstoffs auf die Verbrennungswärme.

Das vorliegende Material enthält Untersuchungen über viele Verbindungen, deren Molecüle in ihrer Zusammensetzung um zwei Atome Wasserstoff verschieden wird; durch eine Vergleichung der Verbrennungswärme solcher Körper kann man folglich den Einfluss des Wasserstoffs auf die Verbrennungswärme in derselben Weise ableiten, wie oben dejenigen des Kohlenstoffs. Man wird in der Wahl von Beispielen für eine

solche Untersuchung dadurch sehr beschränkt, dass man nur die Verbrennungswärme solcher Körper mit einander vergleichen darf, deren Constitution wesentlich dieselbe ist, z. B. Paraffine und Olefine. So ist der Unterschied der Verbrennungswärme des Aethans und des Aethylens 37090ᶜ, während er für Aethylalkohol, $C_2 H_6 O$, und Acetaldehyd, $C_2 H_4 O$, 58630ᶜ beträgt; aber die hinzutretenden Wasserstoffatome werden denn auch in ungleicher Weise gebunden, im ersten Falle an Kohlenstoff, im letzten theilweise an Sauerstoff, wodurch der Unterschied entspringt. Die folgende Tabelle giebt Beispiele der ersten Art.

Tabelle 13.

| Verbindung | Molecular-formel | Verbrennungswärme f. d. gasförm. Zustand b. 18° | Unterschied |
|---|---|---|---|
| Aethylen | $C_2 H_4$ | 333350ᶜ | 37090ᶜ |
| Aethan | $C_2 H_6$ | 370440 | |
| Propylen | $C_3 H_6$ | 492740 | 36470 |
| Propan | $C_3 H_8$ | 529210 | |
| Butylen | $C_4 H_8$ | 650620 | 36570 |
| Butan | $C_4 H_{10}$ | 687190 | |
| Amylen | $C_5 H_{10}$ | 807630 | 39480 |
| Pentan | $C_5 H_{12}$ | 847110 | |
| Vinylchlorid | $C_2 H_3 Cl$ | 286160 | 35770 |
| Aethylchlorid | $C_2 H_5 Cl$ | 321930 | |
| Chlorpropylen | $C_3 H_5 Cl$ | 441190 | 39010 |
| Propylchlorid | $C_3 H_7 Cl$ | 480200 | |
| Allylchlorid | $C_3 H_5 Cl$ | 442500 | 37700 |
| Propylchlorid | $C_3 H_7 Cl$ | 480200 | |
| Allylbromid | $C_3 H_5 Br$ | 462120 | 37170 |
| Propylbromid | $C_3 H_7 Br$ | 499290 | |
| Dimethylenoxyd | $CH_2.O.CH_2$ | 312550 | 36810 |
| Dimethyläther | $CH_3.O.CH_3$ | 349360 | |

Der Mittelwerth aus diesen neun nur wenig von einander abweichenden Grössen ist 37340ᶜ und giebt die Vermehrung der Verbrennungswärme eines Moleculs einer ungesättigten

Verbindung, wenn dieselbe durch Aufnahme von einem Molecül Wasserstoff und Anlagerung der Wasserstoffatome an Kohlenstoffatome in eine gesättigte Verbindung übergeführt wird.

Andere Werthe wird man finden, wenn die Funktion der aufgenommenen Wasserstoffatome auch eine andere als die oben besprochene ist; so findet man z. B. beim Uebergang der Aldehyde in die entsprechenden Alkohole die aus der folgenden Tabelle enthaltene Vermehrung der Verbrennungswärme.

Tabelle 14.

| Verbindung | Molecularformel | Verbrennungswärme f. d. gasförm. Zustand b. 18° | Unterschied |
|---|---|---|---|
| Acetaldehyd | $C_2H_4O$ | 281900c | 58630c |
| Aethylalkohol | $C_2H_6O$ | 340530 | |
| Propionaldehyd | $C_3H_6O$ | 440720 | 57910 |
| Propylalkohol | $C_3H_8O$ | 498630 | |
| Isobutyraldehyd | $C_4H_8O$ | 599940 | 58550 |
| Isobutylalkohol | $C_4H_{10}O$ | 658490 | |
| Acetone | $C_3H_6O$ | 437250 | 56070 |
| Isopropylalkohol | $C_3H_8O$ | 493320 | |

Die durch Aufnahme von einem Molecül Wasserstoff eintretende Vermehrung der Verbrennungswärme beträgt beim Uebergang der Aldehyde in Alkohole durchschnittlich 57790, d. h. um 20450c mehr als in den vorher besprochenen Beispielen; aber die Funktion der Wasserstoffatome wird hier auch eine andere als dort. In Uebereinstimmung mit dieser Aenderung in dem Bau des Molecüls findet man auch aus den oben stehenden Daten durch Vergleichung der Verbrennungswärme eines Alkohols mit derjenigen des Aldehyds, welches ein Atom Kohlenstoff mehr enthält, z. B. Aethylalkohol und Propionaldehyd, dass der Unterschied der Verbrennungswärme für das hinzutretende Atom Kohlenstoff nur 100750c, während wir oben für den Fall, dass die Wasserstoffatome ihre Funktion beibehalten 121090c, also einen um 20340c höheren Werth fanden.

Wir werden hier vorläufig nur den zuerst untersuchten Fall,

nach welchem die Atome des aufgenommenen Molecüls Wasserstoff sich den Kohlenstoffatomen anlagern, näher betrachten. Die Vermehrung der Verbrennungswärme fanden wir zu 37340$^c$ für die Aufnahme eines Wasserstoffmolecüls, während wir vorher 121090$^c$ als Vermehrung der Verbrennungswärme für die Aufnahme eines Kohlenatoms gefunden hatten. Die Summe dieser beiden Werthe wird

$$121090^c + 37340^c = 158430^c,$$

und giebt den Unterschied in der Verbrennungswärme zweier, um ein Partikel $CH_2$ sich unterscheidenden Glieder einer homologen Reihe von Verbindungen; für diesen Unterschied haben wir oben den Mittelwerth 157870$^c$ gefunden. Dass eine solche Uebereinstimmung eintreten muss, ist leicht zu erklären; ein Beispiel wird hinreichend sein.

Durch Aufnahme eines Wasserstoffmolecüls wird Aethylen zu Aethan; die Constitution der beiden Verbindungen ist

$$H_2C{=}CH_2$$
$$H_3C{-}CH_3.$$

Die beiden aufgenommenen Wasserstoffatome werden an Kohlenstoff gebunden, und in der Verbrennung wird folglich die Verbrennungswärme derselben um die Grösse vermindert, welche zur Trennung der Wasserstoffatome von den Kohlenstoffatomen erfordert wird. Wird die bei der Bindung der Atome eines Molecüls Wasserstoff an Kohlenstoffatome entwickelte Arbeitsmenge mit $2r$ bezeichnet, so wird die Verbrennungswärme des Aethylens diejenige von zwei Atomen Kohlenstoff und zwei Molecülen Wasserstoff um die der Bindung der Atome im Aethylen entsprechende Wärmemenge vermindert; die Verbrennungswärme wird folglich

$$f.C_2H_4 = 2f.c + 2f.H_2 - v_2 - 4r,$$

und so findet man auch für diejenige des Aethans

$$f.C_2H_6 = 2f.c + 3f.H_2 - v_1 - 6r.$$

Die Vermehrung der Verbrennungswärme wird dann

$$f.C_2H_6 - f.C_2H_4 = f.H_2 - 2r - v_1 + v_2 = 37340^c \;. \quad (39)$$

Nun sahen wir oben, dass die Verbrennungswärme durch ein hinzutretendes Atom Kohlenstoff um

$$f.c - v_2 = 121090^c$$

vermehrt wird, wenn dadurch z. B. Paraffine in Olefine übergeführt werden. Die gleichzeitige Aufnahme von einem Atom Kohlenstoff und einem Molecül Wasserstoff in einem Molecül einer Verbindung wird folglich die Verbrennungswärme derselben um die Summe dieser beiden Grössen vermehren; dieselbe wird

$$f.c + f.H_2 - 2r - v_1 = 158430^c \quad \ldots\ldots \quad (40)$$

Durch die Aufnahme von $CH_2$ entsteht aber ein dem ersten homologes Molecül, z. B. aus Methan entsteht Aethan, und für diese Aenderung fanden wir S. 243 eine Vermehrung von $158510^c$ (Mittelwerth für alle Beispiele $157870^c$).

Die Constitution der beiden Verbindungen ist

$$CH_4 \text{ und } H_3C - CH_3$$

und der Unterschied der Verbrennungswärme nach dem oben Entwickelten

$$f.C_2H_6 - f.CH_4 = 2f.c + 3f.H_2 - v_1 - 6r - (f.c - 4r)$$
$$= f.c + f.H_2 - 2r - v_1.$$

Dieser Ausdruck für die Vermehrung der Verbrennungswärme ist ganz derselbe wie derjenige, welchen wir oben für das successive Eintreten von einem Atom Kohlenstoff und einem Molecül Wasserstoff erhalten hatten, und die Uebereinstimmung der beiden Werthe $158430^c$ und $158510^c$, mit dem Mittelwerthe $157870^c$, ist nur eine nothwendige Folge der Gleichheit der beiden Reactionen; der geringe Unterschied bürgt für eine hinlängliche Genauigkeit der Versuche zur Ableitung derartiger Werthe.

---

## 5. Verbrennungswärme eines isolirten Kohlenstoffatoms.

Oben fanden wir, dass das Eintreten von einem Atom Kohlenstoff in eine gesättigte Verbindung, wodurch dieselbe in eine ungesättigte Verbindung, d. h. eine Verbindung mit

doppelter Bindung der Kohlenstoffatome, übergeht, die Verbrennungswärme um 121090$^c$ vermehrt, und dass dieser Werth die Verbrennungswärme eines isolirten Kohlenstoffatoms angiebt, vermindert um den Werth der sogenannten doppelten Bindung; wir werden jetzt versuchen, die absolute Grösse desselben zu ermitteln. Das Kohlensäuremolecül kann als ein gesättigtes Molecül angesehen werden; wenn dasselbe ein Atom Kohlenstoff aufzunehmen im Stande wäre, so würde dadurch die Verbindung

$$OC{=}CO$$

entstehen, und die Verbrennungswärme des neuen Molecüls würde dann um 121090$^c$ grösser als diejenige der Kohlensäure werden. Die Verbrennungswärme der Kohlensäure ist aber Null, und folglich sollte die des entstehenden Molecüls 121090$^c$ werden. Nun spaltet sich aber ein Molecül Kohlensäure durch Aufnahme eines Atoms Kohlenstoff in zwei Molecüle Kohlenoxyd, wobei die doppelte Bindung aufgehoben wird, und das Volumen sich gleichzeitig auf das doppelte ausdehnt; die Ausdehnung nimmt 580$^c$ in Anspruch (vgl. Bd. II, S. 101). Die Verbrennungswärme des entstandenen Products muss folglich um den Werth der aufgehobenen doppelten Bindung plus 580$^c$ höher als 121090$^c$ ausfallen. Thatsächlich ist nun die Verbrennungswärme zweier Molecüle Kohlenoxyd 135920$^c$, und folglich wird die Verbrennungswärme eines isolirten Atoms Kohlenstoff

$$f.c = 121090^c + v_2 = 135920^c - 580^c \quad \ldots\ldots (41)$$

Diese Formel giebt nun erstens den gesuchten Werth

$$f.c = 135340^c,$$

d. h. die Verbrennungswärme eines isolirten Kohlenstoffatoms erreicht den Werth von 135340$^c$; dann aber auch die Grösse der sogenannten doppelten Bindung zweier Atome Kohlenstoff

$$v_2 = 14250^c \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (42)$$

d. h. zwei Kohlenstoffatome, welche mit einander durch eine sogenannte doppelte Bindung verknüpft werden, entwickeln durch diese Bindung eine Wärmemenge von 14250$^c$.

---

## 6. Wärmetönung der Bildung des Kohlenstoffmolecüls aus isolirten Atomen.

Wir fanden oben, dass die Verbrennungswärme eines isolirten Kohlenstoffatoms den Werth von 135340° erreicht; die Untersuchungen zeigen aber, dass die Verbrennungswärme eines Atomgewichts Kohlenstoff weit geringer ist. So fanden Favre und Silbermann, dass ein Atomgewicht, d. h. 12 Gewichtseinheiten Kohlenstoff bei der Verbrennung zu Kohlensäure, je nach dem molecularen Zustande desselben 93240° bis 96960° entwickelt; ersterer Werth gilt für Diamant, letzterer für amorphen Kohlenstoff. Der Unterschied zwischen der durch den Versuch gemessenen Verbrennungswärme des Kohlenstoffs und der oben für isolirte Kohlenstoffatome gefundenen ist dadurch zu erklären, dass die Molecüle des Kohlenstoffs aus einer Anzahl von Atomen bestehen, und dass diese Atome sich mit beträchtlicher Kraft binden. Während der Verbrennung des Kohlenstoffs findet dann eine Spaltung des Molecüls statt, indem die Kohlensäure in jedem Molecül nur ein Atom Kohlenstoff enthält, und die Verbrennungswärme eines Atomgewichtes Kohlenstoff wird dann um so viel kleiner als diejenige des isolirten Kohlenstoffatomes, wie der auf jedes Atom fallende Antheil der zur Spaltung des Kohlenstoffmolecüls erforderlichen Wärmemenge ausmacht.

Die Ungleichheit der Verbrennungswärme des Diamants und des amorphen Kohlenstoffs zeigt, dass die Spaltung des Diamants in Kohlenstoffatome eine grössere Wärmemenge verschluckt als diejenige des amorphen Kohlenstoffs, und die Ueberführung von amorphen Kohlenstoff in Diamant würde demnach von einer Wärmeentwickelung begleitet sein. Diese Erscheinung hat nichts Ueberraschendes, im Gegentheil zeigt eine Beachtung der Thatsachen, dass die physikalischen Eigenschaften sich ändern beim Uebergang von dem einen zum andern allotropen Zustande der Grundstoffe, und für die festen Körper, wie Schwefel, Selen, Phosphor und Kohlenstoff, gilt die Regel, dass, wenn ein Uebergang von einem zum anderen allotropen Zustande unter Entbindung von Wärme stattfindet, dann eine Vergrösserung des specifischen Gewichts und eine

Abnahme der specifischen Wärme des Körpers eintreten wird (vgl. Bd. II, S. 281).

Für die folgenden Anwendungen ist es nun ganz gleichgültig, welchen der beiden Zustände des Kohlenstoffs, Diamant oder amorphen Kohlenstoff, man als Grundlage für die Berechnungen benutzen will, aber es ist nothwendig, stets den nämlichen zu benutzen, weil die Resultate sonst nicht vergleichbar werden. Da der Diamant ein krystallisirter Körper ist, könnte man es am angemessensten halten, denselben als Ausgangspunkt zu wählen; da aber die Verbrennungswärme desselben nur durch zwei Versuche mit einem Unterschiede von 1300° gemessen worden ist und deshalb eine grössere Unsicherheit darbietet als diejenige des amorphen Kohlenstoffs, und da zumal der letztere der am leichtesten zugängliche Zustand des Kohlenstoffs und für praktische Zwecke auch der wichtigste ist, so habe ich mich dafür entschieden, alle Werthe, auf welche der Zustand des Kohlenstoffs einen Einfluss ausüben kann, auf den amorphen Kohlenstoff zu beziehen. Ich setze folglich die Verbrennungswärme des Kohlenstoffs gleich 96960° für 12 Gewichtseinheiten.

Nun fanden wir oben für die Verbrennungswärme eines isolirten Kohlenstoffatoms 135340°, während amorpher Kohlenstoff für jedes der im Molecül desselben enthaltenen Atome eine Verbrennungswärme von nur 96960° hervorbringt; folglich werden für jedes der im Molecül des Kohlenstoffs enthaltenen Atome

$$135340^c - 96960^c = 38380^c$$

verwendet, um dasselbe vom Molecül abzutrennen und in den isolirten Zustand zu überführen; wir werden künftig diese Grösse mit $d$ bezeichnen. Wenn der Kohlenstoff im Molecül $n$ Atome enthält, so wird die Wärmetönung der Bildung eines Kohlenstoffmolecüls aus isolirten Atomen $n . 38380^c$. Auf die wahrscheinliche Anzahl von Atomen im Molecül des amorphen Kohlenstoffs werde ich unten zurückkommen.

## 7. Verschiedene Ausdrücke für die Grösse der Bildungswärme organischer Verbindungen.

Die Bildungswärme einer organischen Verbindung folgt bekanntlich aus der Verbrennungswärme des Körpers und derjenigen der Bestandtheile desselben, sie ist gleich dem Unterschied zwischen diesen beiden Grössen. Die berechnete Bildungswärme bezieht sich selbstverständlich auf denselben Zustand der Bestandtheile und der Verbindung, für welchen die Verbrennungswärme angegeben ist. Meine Werthe gelten alle für den gasförmigen Zustand der Verbindung und zwar für eine Temperatur von 18°; für Körper mit höherem Siedepunkt ist die Verbrennungswärme für den gedachten gasförmigen Zustand aus derjenigen des Dampfes in angegebener Weise abgeleitet (vgl. S. 37 ff.). Es ist daher zweckmässig, auch die Verbrennungswärme der Bestandtheile auf den gasförmigen Zustand derselben zu beziehen, denn alsdann wird die Bildungswärme der Verbindung nicht von Aenderungen im physikalischen Zustande der Bestandtheile beeinflusst. Bis jetzt haben wir den Kohlenstoff als festen Körper in die Berechnung eingeführt, und die in den Tabellen S. 221 ff. enthaltenen Grössen beziehen sich alle auf amorphen Kohlenstoff. Wenn z. B. die Bildungswärme des Methans zu 21170$^c$ angegeben ist, so bezeichnet dieser Werth die Wärmetönung, welche die Bildung eines Molecüls Methan aus amorphem Kohlenstoff und zwei Molecülen Wasserstoff begleitet, wenn die Bildung bei 18° stattfindet und zwar ohne Aenderung des Volumens der Bestandtheile; in diesem Beispiele findet aber eine Contraction von zwei Molecularvolumen auf eins statt, und deshalb ist auch die direkte, durch Subtraction der Verbrennungswärme des Methan von derjenigen der beiden Bestandtheile gefundenen Bildungswärme 21750$^c$ um 580$^c$ vermindert (vgl. S. 40).

Nachdem wir nun oben die Verbrennungswärme eines isolirten Kohlenstoffatoms bestimmt haben, wird es für die leichtere Bearbeitung des Materials zweckmässig sein, die Bildungswärme der Körper für die Reaction isolirter Kohlenstoffatome zu berechnen. Dieses geschieht einfach dadurch, dass man zur Bildungswärme des Körpers bei

constantem Volumen, so wie sie in den Tabellen S. 221 ff. enthalten ist, für jedes Kohlenstoffatom, welches das Molecül der Verbindung enthält, 38380° hinzuaddirt; dieses ist nämlich diejenige Wärmemenge, welche erforderlich ist, um ein Atom Kohlenstoff aus dem amorphen Kohlenstoff abzutrennen. Für Methan erhält man dann die Bildungswärme 59550°, und dieselbe ist also die Wärmemenge, welche sich durch die Verbindung von einem isolirten Kohlenstoffatom mit zwei Molecülen Wasserstoff zu Methan ergeben würde. In derselben Weise wird die Bildungswärme des zwei Atome Kohlenstoff enthaltenden Aethylen um 2.38360° grösser als die in der citirten Tabelle enthaltene Grösse −3290°, d. h. sie wird 73470°. Die für die beiden Körper gefundenen Werthe sind nun direkt vergleichbar; sie enthalten beide vier Atome Wasserstoff, aber im Aethan sind zwei Kohlenstoffatome zugegen, welche durch eine sogenannte doppelte Bindung verknüpft sind. Die Bildungswärme der beiden Körper muss folglich um die der doppelten Bindung entsprechende Wärmemenge, für welche wir oben S. 258 14250° fanden, verschieden sein. Nun ist aber der Unterschied

$$73470^c - 14250^c = 59220^c$$

die Reactionswärme der zwei Molecüle Wasserstoff auf zwei Atome Kohlenstoff, während die Bildungswärme des Methans 59550° diejenige von zwei Molecülen Wasserstoff auf ein Atom Kohlenstoff wird; die beiden Grössen sind als identisch anzusehen, und die Wasserstoffatome werden folglich mit gleicher Stärke gebunden, sie mögen alle vier an dasselbe Kohlenstoffatom geknüpft oder zwischen zweien vertheilt werden.

Wird die Bildungswärme der Verbindungen in der besprochenen Weise ausgedrückt, so lassen sich, wie in diesem Beispiele, leicht aus derselben allgemeine Resultate über die Bindung der Atome im Molecül ableiten, und sind die folgenden Abschnitte einer Bearbeitung des vorliegenden Materials nach dieser Seite hin gewidmet.

Um Verwechslung der beiden Ausdrücke für die Bildungswärme der Verbindungen zu vermeiden, werde ich eine besondere Bezeichnung für die isolirten Kohlenstoffatome benutzen und zwar *c*, während das grosse C in gewöhnlicher Art

in den Molecularformeln benutzt wird. So wird dann die Bildungswärme z. B. für Methan

$$(C, H^4) = 21170^c$$
$$(c, H^4) = 59550,$$

erstere giltig für amorphen Kohlenstoff, letztere für die Bildung des Methans aus isolirten Kohlenstoffatomen, welche ich als die reducirte Bildungswärme bezeichnen werde.

Auch werden in den folgenden Abschnitten stets nur die für constantes Volumen d. h. für gleiches Volumen der Bestandtheile und der Verbindung, berechneten Werthe der Bildungswärme in Anwendung gebracht (vgl. Seite 40).

---

## 8. Fundamentale calorische Constanten: Grösse der einfachen, doppelten und dreifachen Bindung zweier Kohlenstoffatome, sowie diejenige der Bindung von Wasserstoff an Kohlenstoffatome.

In den vorhergehenden Abschnitten haben wir schon mehrere fundamentale thermische Constanten zu bestimmen versucht; so fanden wir (Seite 258), dass die Spaltung eines Molecüls des amorphen Kohlenstoffs in isolirte Atome eine Wärmemenge in Anspruch nimmt, die $38380^c$ für jedes Atom Kohlenstoff beträgt; wir haben diese Grösse mit $d$ bezeichnet. Ferner sehen wir dass $v_2$ oder die Wärmetönung der sogenannten doppelten Bindung zwischen zwei Atomen Kohlenstoff den Werth $14250^c$ hat (Seite 258), und im vorangehenden Abschnitte erhielten wir für die Wärmemenge der Bindung von einem Molecül Wasserstoff an Kohlenstoffatome Werthe von $29610^c$ bis $29775^c$; der letztere wird mit $2r$ bezeichnet. In ähnlicher Weise kann man nun durch eine Vergleichung der Bildungswärme des Methans und des Aethans die Grösse der einfachen Bindung zweier Atome Kohlenstoff ableiten; die Bildungswärme der beiden Körper ist nach der unten folgenden Tabelle

$$(c, H^4) = 59550^c = 4r$$
$$(c^2, H^6) = 104160^c = 6r + v_1,$$

und man findet dann $v_1$ oder die Grösse der einfachen Bindung gleich 14835°. Dieselbe Grösse liesse sich auch durch eine Vergleichung der Bildungswärme des Benzols und des Aethans, welche beide Körper ungleich grosse Anzahl Wasserstoffatome im Molecül enthalten, ableiten, indem man im Aethan eine einfache Bindung, im Benzol dagegen deren neun voraussetzt; man hat dann

$$(c^6, H^6) = 216740^c = 6r + 9v_1$$
$$(c^2, H^6) = 104160 \;\; = 6r + v_1;$$

der Unterschied wird gleich $8v_1$, und folglich $v_1$ gleich 14073°, während wir oben 14835° erhielten; gleichzeitig folgt für $2r$ der Werth 30029°, während derselbe oben zu 29610° und 29775° gefunden wurde. Solche Unterschiede sind selbstverständlich in der jedem auf experimentellen Wege gefundenem Werthe eigenthümlichen grösseren oder geringeren Grad von Genauigkeit begründet, indem die gesuchten Werthe als Differenzen zweier anderer gefunden werden. Grössere Geauigkeit wird man dann erreichen, wenn mehrere Verbindungen die Grundlage der Berechnung bilden. Ich habe deshalb die beiden Grössen $v_1$ und $2r$ mittelst der Methode der kleinsten Quadrate aus der aus meinen Untersuchungen abgeleiteten, in der Seite 268 folgenden Tabelle enthaltenen, mit $P$ bezeichneten Bildungswärme der fünf Paraffine mit 1—5 Atome Kohlenstoff und des Benzols berechnet, und gefunden

$$2r = 30130^c$$
$$v_1 = 14056^c.$$

Oben hatten wir für $v_2$ d. h. für die doppelte Bindung zweier Atome Kohlenstoff als Mittelwerth von 14 Bestimmungen 14250°, welche Grösse mit dem für die einfache Bindung gefundenem 14056° so nahe übereinstimmt, dass man ganz berechtigt ist die beiden Werthe gleich gross zu setzen; man kommt folglich zum Schluss, dass die Wärmetönung der einfachen und doppelten Bindung zweier Atome Kohlenstoff gleich gross ist.

Zur Bestimmung der Grösse der sogenannten dreifachen Bindung zweier Kohlenstoffatome kann die Bildungswärme der drei Kohlenwasserstoffe Acetylen, Allylen und Dipro-

pargyl benutzt werden; dieselbe ist nach der Tabelle Seite 268 resp: $28990^c$, $74610^c$ und $133080^c$. Nach der allgemeinen Theorie müssen diese Grössen aus folgenden Gliedern zusammengesetzt sein:

$$\begin{array}{lll} \text{für Acetylen} & (c^2, H^2) = 28990^c & = 2\,r + v_3 \\ \text{Allylen} & (c^3, H^4) = 74610 & = 4\,r + v_3 + v_1 \\ \text{Dipropargyl} & (c^6, H^6) = 133080 & = 6\,r + 2\,v_3 + 3\,v_1. \end{array}$$

Werden nun für $r$ und $v_1$ die oben gefundenen Werthe eingesetzt, so ergiebt sich für $v_3$ respective $-1140^c$, $+294^c$ und $\frac{1}{2}.522^c$. Diese Zahlen sind nur sehr klein im Vergleich mit der Verbrennungswärme der Verbindungen, aus welchen sie abgeleitet sind; so beträgt die grösste derselben nur $\frac{1}{3}$ Procent der Verbrennungswärme des Acetylens ($310050^c$). Der Mittelwerth wird $-81^c$ und kann folglich ganz vernachlässigt werden; die sogenannte dreifache Bindung zweier Atome Kohlenstoff muss daher ohne Wärmetönung stattfinden.

Während die Moleculartheorie drei Arten von Bindungen, einfache, doppelte und dreifache, zwischen zwei Atomen Kohlenstoff annimmt, folgt aus der thermischen Untersuchung, dass die Wärmetönung der einfachen und der doppelten Bindung gleich gross ist, dass aber die sogenannte dreifache Bindung ohne Wärmetönung vor sich geht.

Dieses Resultat stimmt gut mit der Erfahrung überein; denn Körper mit sogenannten dreifachen Bindungen der Kohlenstoffatome befinden sich in einem gewissen labilen Gleichgewichtszustand, der durch äussere Einwirkung leicht gestört wird; die Zersetzbarkeit solcher Verbindungen ist sehr gross, was mit einer starken Bindung der Kohlenstoffatome nicht vereinbar wäre.

Wir kennen jetzt die Grösse der thermischen Fundamentalwerthe, d. h. die Wärmetönung der Spaltung des Kohlenstoffmoleculs, diejenige der gegenseitigen Bindungen von Kohlenstoffatomen und der Bindung von Wasserstoff an Kohlenstoffatome. Wir kennen freilich nicht die Wärmetönung der Bindung von Wasserstoffatomen an Kohlenstoffatome, sondern nur diejenige, welche eintritt, wenn ein Wasserstoffmolecül seine

Atome an Kohlenstoffatome abgiebt. Die letzte Grösse ist um die Spaltungswärme des Wasserstoffmolecüls grösser als die erstere; bezeichnen wir dieselbe mit $hh$, so wird die totale Wärmetönung der Bindung von zwei Wasserstoffatomen an Kohlenstoffatome

$$2c.h = 2r + hh.$$

Für die meisten Anwendungen genügt die Kenntniss der Grösse $2r$, denn in allen Reactionen arbeitet man mit Wasserstoffmolecülen. Vorläufig kennen wir kein Mittel die Spaltungswärme des Wasserstoffmolecüls zu messen.

In den folgenden Abschnitten wird nun die Bildungswärme der einzelnen Gruppen von organischen Verbindungen einer näheren Discussion unterworfen werden und mit Benutzung der gefundenen Fundamentalwerthe der Einfluss anderer Bestandtheile des Molecüls auf die Bildungswärme desselben ermittelt, wodurch gleichzeitig ein Beitrag zur Beurtheilung der Constitution oder Statik der Verbindungen geliefert wird. Die gefundenen Werthe sind wesentlich aus der Verbrennungswärme der Kohlenwasserstoffe berechnet, finden aber Anwendung auf alle Verbindungen, welche Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten; geringe Unterschiede werden stets eintreten, je nach der Art der Verbindungen, von welchen sie abgeleitet werden, da die Constanz dieser Grössen vorläufig nur als eine Annäherung angesehen werden kann, deren Werth aus der allgemeinen Anwendbarkeit zu beurtheilen ist. Für die besprochenen Anwendungen werde ich nun folgende Zahlen benutzen:

1) der auf ein Atom Kohlenstoff fallende Antheil der Spaltungswärme des amorphen Kohlenstoffs

$$d = 38380^c;$$

2) die Wärmetönung der einfachen oder doppelten Bindungen zweier isolirter Atome Kohlenstoff

$$v = v_1 = v_2 = 14200^c;$$

3) die Wärmetönung der dreifachen Bindung zweier Atome Kohlenstoff

$$v_3 = \text{Null};$$

die **Wärmetönung der Bindung von einem Molecül Wasserstoff durch Kohlenstoffatome**

$$2r = 30000^c = 2c.h - h.h.$$

Schon im Band II Seite 96—113 habe ich solche Werthe f etwas anderem Wege aus der dort mitgetheilten Verennungswärme einiger Kohlenwasserstoffe abgeleitet; hier ben wir aber das grosse Material zur Verfügung und können n die Anwendung derselben weiter verfolgen.

---

II.

# ldungswärme der typischen Gruppen organischer Verbindungen.

---

## 1. Kohlenwasserstoffe.

a. Constanten der Bildungswärme. Die Bildungsirme der Kohlenwasserstoffe enthält nur die im vorigen Abhnitte abgeleiteten Constanten. Wenn zu der aus den exrimentellen Resultaten berechneten Bildungswärme bei conantem Volumen eines Kohlenwasserstoffs $C_a H_{2b}$ die Grösse . 38380$^c$ hinzuaddirt wird, so folgt nach dem Entwickelten die ildungswärme für den Fall, dass der Körper aus isolirten ohlenstoffatomen gebildet werde; ersterer Ausdruck ist in der ite 268 folgenden Tabelle mit $p$, letzterer mit $P = p + ad$ zeichnet. Die durch $P$ ausgedrückte Bildungswärme ist lglich die Summe der dnrch die gegenseitige Bindung der tome des Molecüls entwickelten Wärme. Da der Kohlenasserstoff aus $b$ Molecülen Wasserstoff gebildet ist, und die Värmeentwicklung der Bindung eines Molecüls Wasserstoff an ohlenstoff oder $2r$ gleich 30000$^c$ ist, so muss die Bildungsärme des Kohlenwasserstoffs erstens $2r.b$ oder $b.30000^c$ entlten; dann aber ist die von der gegenseitigen Bindung der ohlenstoffatome herrührende Wärmeentwickelung in Rechnung

**Kohlenwasserstoffe.**

| Name | Molecular-formel $C_a\ H_{2b}$ | Bildungswärme bei constantem Volumen | | | | $P-P_1$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $p$ beobachtet | $P=p+ad$ | berechnet | $P_1$ | absolut | relativ z. Verbrennungs-wärme |
| Methan | $CH_4$ | 21170° | 59550° | $4r$ | 60000° | − 450° | −0,0021° |
| Aethan | $C_2H_6$ | 27400 | 104160 | $6r+v_1$ | 104200 | − 40 | −0,0001 |
| Propan | $C_3H_8$ | 33370 | 148510 | $8r+2v_1$ | 148400 | + 120 | +0,0002 |
| Trimethylmethan | $C_4H_{10}$ | 40130 | 193650 | $10r+3v_1$ | 192600 | +1050 | +0,0015 |
| Tetramethylmethan | $C_5H_{12}$ | 44950 | 236850 | $12r+4v_1$ | 236800 | + 50 | +0,0001 |
| Diisopropyl | $C_6H_{14}$ | 57600 | 287880 | $14r+5v_1$ | 281000 | +6880 | +0,0069 |
| Aethylen | $C_2H_4$ | − 3290 | 73470 | $4r+v_2$ | 74200 | − 730 | −0,0022 |
| Propylen | $C_3H_6$ | + 2060 | 117200 | $6r+v_2+v_1$ | 118400 | −1200 | −0,0025 |
| Isobutylen | $C_4H_8$ | 8920 | 162440 | $8r+v_2+2v_1$ | 162600 | − 160 | −0,0003 |
| Isoamylen | $C_5H_{10}$ | 16650 | 208550 | $10r+v_2+3v_1$ | 206800 | +1750 | +0,0021 |
| Diallyl | $C_6H_{10}$ | −11580 | 218700 | $10r+2v_2+3v_1$ | 221000 | −2300 | −0,0025 |
| Acetylen | $C_2H_2$ | −47770 | 28990 | $2r+v_3$ | 30000 | −1010 | −0,0030 |
| Allylen | $C_3H_4$ | −40530 | 74610 | $4r+v_3+v_1$ | 74200 | + 410 | +0,0009 |
| Dipropargyl | $C_6H_6$ | −97200 | 133080 | $6r+2v_3+3v_1$ | 132600 | + 480 | +0,0005 |
| Benzol | $C_6H_6$ | −13670 | 216610 | $6r+9v_1$ | 217800 | −1190 | −0,0013 |
| Toluol | $C_7H_8$ | − 5260 | 263480 | $8r+10v_1$ | 262000 | +1480 | +0,0015 |
| Mesitylen | $C_9H_{12}$ | − 2410 | 343010 | $12r+12v_1$ | 350400 | −7390 | −0,0058 |
| Pseudocumol | $C_9H_{12}$ | − 1590 | 343830 | $12r+12v_1$ | 350400 | −6570 | −0,0051 |

$d = 38380^c;\ r = 15000^c;\ v_1 = v_2 = 14200;\ v_3 = 0$.

zu ziehen. Für die Paraffine ist $b$ gleich $a+1$ und die Anzahl der Bindungen der Kohlenstoffatome $a-1$; für jede derselben wird die Bildungswärme um $14200^c$ vermehrt; folglich wird die totale Bildungswärme eines Paraffins im gasförmigen Zustande bei $18^0$

$$P_1 = (a+1)\,30000^c + (a-1)\,14200^c = a\,.\,44200^c + 15800^c.$$

In dieser Weise ist nun die in der Tabelle 15 enthaltenen Bildungswärme der Paraffine und der anderen Kohlenwasserstoffe berechnet, indem überall

$$2\,r = 30000^c$$
$$v = 14200$$

gesetzt worden ist; diese Werthe sind in der Spalte $P_1$ enthalten.

Eine Vergleichung derselben mit den durch die Beobachtungen erhaltenen Werthen zeigt nur geringere Unterschiede, welche in der mit $P - P_1$ bezeichneten Spalte der Tabelle gegeben sind, und zwar sowohl ihrer absoluten Grösse nach wie auch dieselben als Bruchtheile der beobachteten Verbrennungswärme, welche als Grundlage für die Berechnung von $P$ gedient hat. Man findet nur für drei dieser 18 Kohlenwasserstoffe, nämlich Diisopropyl, Mesitylen und Pseudocumol, stärkere Abweichungen; für alle anderen ist dagegen der Unterschied zwischen der beobachteten und berechneten Bildungswärme geringer als drei pro Mille der Verbrennungswärme; man wird folglich die Verbrennungswärme dieser Körper in angegebener Weise mit einer Genauigkeit von wenigstens drei pro Mille berechnen können, was der experimentell erreichbaren Genauigkeit nahe kommt. Für die drei genannten Körper ist die Abweichung etwas grösser, nämlich von 5—7 pro Mille der Verbrennungswärme; man wird sich aber erinnern, dass es schwierig ist, Diisopropyl ganz rein zu erhalten, wenn man nicht über grössere Quantitäten verfügen kann, und dass ausserdem die beiden anderen Körper, Mesitylen und Pseudocumol, wegen ihres hohen Siedepunktes und der grossen Kohlenstoffmenge im Molecül der experimentellen Untersuchung beträchtliche Schwierigkeiten darbieten.

b. Die aromatischen Kohlenwasserstoffe sind durch Benzol, Toluol, Mesitylen und Pseudocumol repräsentirt. Schon im Jahre 1880 (Ber. d. Deutschen chem. Ges., XIII, 1808) hatte ich aus der Verbrennungswärme des Benzols den Schluss gezogen, dass Benzol keine doppelten Bindungen im Molecül enthält, wie es die übliche Benzolformel verlangt, sondern dass die sechs Kohlenstoffatome des Benzols durch neun Bindungen aneinander geknüpft sind. Die vier untersuchten homologen Glieder der Benzolgruppe bestätigen diesen Schluss; denn die Bildungswärme müsste um 42600° geringer, die Verbrennungswärme um eben so viel grösser als die auf experimentellem Wege gemessene sein, wenn die sechs Kohlenstoffatome durch drei einfache und drei doppelte Bindungen verknüpft wären. Auch führt die Untersuchung über andere aromatische Körper, wie Anisol, Anilin, Chlorbenzol, zu demselben Resultate bezüglich der Bindung der Kohlenstoffatome im Benzolkern, sodass es wohl keinem Zweifel unterworfen sein kann, dass die sechs Kohlenstoffatome des Benzols durch neun einfache Bindungen aneinander geknüpft sind.

c. Bindung der Kohlenstoffatome. An keinem der von mir untersuchten Körper, deren Anzahl etwa 120 erreicht, haben wir das Beispiel eines Körpers, in welchem zwei Kohlenstoffatome sich gegenseitig stärker binden als mit der Kraft einer einfachen Bindung, welche 14200° entspricht. Dagegen kann dasselbe Kohlenstoffatom zwei, drei oder vier andere Atome Kohlenstoff, jedes mit derselben Kraft binden wie das einzelne. So bindet ein Kohlenstoffatom im Propan und im Propylen zwei andere, im Trimethylmethan und im Benzol drei, im Tetramethylmethan vier Kohlenstoffatome. Wenn nun von der auf experimentellem Wege gefundenen Bildungswärme dieser Verbindungen die Bindungswärme der Wasserstoffatome abgezogen wird, so folgt diejenige der Kohlenstoffatome, nämlich für

| | | | |
|---|---|---|---|
| Aethan | 104160° − 90000° = | 14160° = $v$ | $v$ = 14160° |
| Propan | 148510 − 120000 = | 28510 = $2v$ | 14255 |
| Propylen | 117200 − 90000 = | 27200 = $2v$ | 13600 |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Trimethyl-methan | $193690^c - 150000^c =$ | $43690^c$ | $= 3v$ | $v = 14563^c$ |
| Benzol | $216740 - 90000 =$ | $126740$ | $= 9v$ | 14082 |
| Tetramethyl-methan | $236850 - 180000 =$ | $56850$ | $= 4v$ | 14212 |

Diese Zahlen zeigen deutlich, dass ein Kohlenstoffatom jedes von ein bis vier Atomen Kohlenstoff mit gleich grosser Kraft zu binden vermag; aber über diese Grösse hinaus, 14200° für jedes Paar Kohlenstoffatome, geht die Wärmetönung nicht. Ein Kohlenstoffatom kann ferner nicht ein anderes mit mehreren Valenzen binden; was wir doppelte Bindungen zu nennen pflegen, sind nur einfache, und die Verbindungen müssen als ungesättigte angesehen werden. In höherem Grade müssen wir auch Körper mit sogenannten dreifachen Bindungen als ungesättigte Verbindungen ansehen. Wie die Art der Verknüpfung der beiden Kohlenstoffatome in diesem Falle anzunehmen ist, mag zunächst dahingestellt bleiben, aber die Vereinigung derselben findet jedenfalls ohne Wärmetönung statt. Solche Verbindungen werden denn auch leicht zersetzt; denn die Abtrennung eines Atoms Kohlenstoff erfordert keinen Kraftaufwand; im Gegentheil wird durch den Uebergang des abgetrennten Kohlenstoffatoms zu amorphen Kohlenstoff für jedes Atom eine Wärmemenge von 38380° frei; die Zersetzung findet folglich unter starker Wärmeentbindung statt. So würde die Umsetzung eines Molecüls Dipropargyl, $C_6H_6$, durch Abtrennung von vier Atomen Kohlenstoff und Bildung von Aethan, $C_2H_6$, eine Wärmetönung von

$$4 . 38380^c - 2v = 125120^c$$

zur Folge haben, und thatsächlich ist auch Dipropargyl sehr geneigt, durch Ueberhitzung sich unter starker Explosion zu zersetzen.

d. Isomere Verschiedenheit in der Reihe der Kohlenwasserstoffe lässt sich nach dem Entwickelten nur in beschränktem Umfange aus der Verbrennungswärme ableiten; alle isomere Paraffine enthalten nämlich eine gleich grosse An-

zahl von Bindungen der Kohlenstoffatome, und da die Wärmetönung derselben unabhängig ist von der Anzahl der Kohlenstoffatome, die sich an dasselbe Kohlenstoffatom anlagern, so wird auch die Verbrennungswärme gleich gross. Dagegen giebt die Verbrennungswärme ein Mittel in die Hand, um gesättigte und nicht gesättigte isomere Verbindungen zu unterscheiden. So würden die Olefine, $C_aH_{2b}$, gesättigte Verbindungen sein, wenn die Kohlenstoffatome durch *a* einfache Bindungen und nicht, wie gewöhnlich angenommen, durch *a* — 2 einfache und eine doppelten Bindung aneinander geknüpft wären; im ersten Falle würde die Verbrennungswärme um den Werth einer Bindung oder um 14200° geringer werden als im letzteren, wo nur *a* — 1 Bindungen zugegen sind. Wenn z. B. das mit dem Propylen isomere Trimethylen seine drei Kohlenstoffatome durch drei Bindungen verbunden enthielt, so würde letztere eine um 14200° geringere Verbrennungswärme als das isomere Propylen zeigen. Nun zeigt aber Trimethylen nach meinen Untersuchungen (Seite 66) eine um 6690° grössere Verbrennungswärme als normales Propylen, es kann folglich nicht drei einfache Bindungen enthalten. Eine Erklärung für diesen experimentell nachgewiesenen Unterschied kann ich vorläufig nicht geben; die Verbindung wurde, wie dort beschrieben, anscheinend rein dargestellt und der Formel $C_3H_6$ ganz entsprechend; aber da die procentische Zusammensetzung aller Olefine dieselbe ist, würde erst eine Bestimmung des specifischen Gewichts die Frage entscheiden können; eine solche habe ich aber nicht durchgeführt; jedenfalls ist aber erwiesen, dass der als Trimethylen angenommene Körper nicht drei einfache Bindungen enthalten kann.

Dagegen ist die Constitution der isomeren Körper, Benzol und Dipropargyl, auf diesem Wege unzweideutig festgestellt. Die sehr grosse Anzahl von möglichen Isomeren des Benzols lassen sich, je nach der Anzahl von ein-, zwei- und dreifachen Bindungen der sechs Kohlenstoffatome, in neun Hauptgruppen einordnen. Die folgende Tabelle enthält diese neun Gruppen durch die Art und Anzahl ihrer Bindungen ausgedrückt; die erste Spalte enthält die Anzahl sämmtlicher Bindungen zwischen den sechs Kohlenstoffatomen des Molecüls;

ie zweite, dritte und vierte Spalte die Anzahl der einfachen, oppelten und dreifachen Bindungen, und die letzte Spalte den influss der Bindungen auf die Verbrennungswärme des Körpers.

| $_1+v_2+v_3$ | $v_1$ | $v_2$ | $v_3$ | Wärmetönung der Bindungen. |
|---|---|---|---|---|
| 5 | 3 | — | 2 | 3 . 14200$^c$ = 42600 |
| 5 | 2 | 2 | 1 | 4 . 14200 = 56800 |
| 5 | 1 | 4 | — | 5 . 14200 = 71000 |
| 6 | 4 | 1 | 1 | 5 . 14200 = 71000 |
| 6 | 3 | 3 | — | 6 . 14200 = 85200 |
| 7 | 6 | — | 1 | 6 . 14200 = 85200 |
| 7 | 5 | 2 | — | 7 . 14200 = 99400 |
| 8 | 7 | 1 | — | 8 . 14200 = 113600 |
| 9 | 9 | — | — | 9 . 14200 = 127800 |

Wenn wir die Werthe der letzten Spalte mit $\Sigma v$ bezeichnen, so kann die Verbrennungswärme sämmtlicher Isomeren es Benzols durch

$$925960^c - \Sigma v$$

usgedrückt werden (vgl. Formel 46 S. 275); für die erste, die infte und die neunte Gruppe wird die Verbrennung

$925960^c - 42600^c = 883360^c$ Dipropargyl = $882880^c$
$925960 - 85200 = 840760$ Kekulé's Benzolformel
$925960 - 127800 = 798160$ Benzol = $799350^c$.

Dipropargyl und Benzol bilden somit die äussersten Glieder er möglichen Isomeren der Formel $C_6H_6$, ersteres mit der nöglichst grossen, letzteres mit der möglichst kleinen Verbrennungswärme; das Dipropargyl mit drei einfachen und zwei lreifachen Bindungen, das Benzol mit neun einfachen. Die Verbrennungswärme der beiden Körper unterscheidet sich um 85200$^c$ (gefunden 83530$^c$); für einen Körper, nach der Kekuléschen Benzolformel zusammengesetzt, würde die Verbrennungswärme die Mitte zwischen derjenigen der beiden genannten Körper halten, folglich um 42600$^c$ von diesen verschieden sein; ein solcher Körper ist aber noch nicht bekannt, wir kennen

bis jetzt nur ein Glied der ersten und ebenfalls nur eins der letzten Gruppe, nämlich Dipropargyl und Benzol.

e. Allgemeine Formeln für die Bildungs- und Verbrennungswärme der Kohlenwasserstoffe im gasförmigen Zustande lassen sich nach dem Entwickelten leicht aufstellen, da dieselben nur von der Anzahl der Wasserstoffatome und derjenigen der einfachen und doppelten Bindungen der Kohlenstoffatome abhängig sind. Wir haben gesehen, dass einfache und sogenannte doppelte Bildungen denselben calorischen Werth besitzen, und zwar für jede Bindung 14200$^c$, dass dagegen die sogenannten dreifachen Bindungen ohne Wärmewirkung stattfinden. Ferner hat es sich gezeigt, dass jedes Molecül Wasserstoff, dessen Atome an Kohlenstoffatome angelagert werden, 30000$^c$ entbindet, unabhängig von der Vertheilung derselben zwischen den Kohlenstoffatomen. Diese Werthe gelten für die Bildung von gasförmigem Kohlenwasserstoff bei etwa 18$^0$ und für gleiche Volume der Bestandtheile und der Verbindung.

Die Bildung der Verbindung $C_a H_{2b}$ aus isolirten Kohlenstoffatomen und Wasserstoffmolecülen entspricht demnach für jedes Molecül $C_a H_{2b}$ einer Wärmeentwicklung, die durch die Formel

$$\left.\begin{aligned}(c^a, H^{2b}) &= 2b \,.\, r + \Sigma v \ldots\ldots\ldots\ldots \\ &= b \,.\, 30000^c + n \,.\, 14200^c \ldots\ldots\end{aligned}\right\} \quad (43)$$

ausgedrückt werden kann; in derselben bezeichnet $n$ die Summe der einfachen und doppelten Bindungen.

Wenn die Verbindung nicht aus isolirten Kohlenstoffatomen, sondern aus amorphem Kohlenstoff entstanden gedacht wird, so ist die Bildungswärme um 38380$^c$ für jedes reagirende Kohlenstoffatom geringer, und kann folglich für die Wärmetönung bei der Bildung der Verbindung $C_a H_{2b}$ aus amorphen Kohlenstoff- und Wasserstoffmolecülen bei constantem Volumen gesetzt werden

$$(C^a, H^{2b}) = b \,.\, 30000^c + n \,.\, 14200^c - a \,.\, 38380^c \quad \ldots (44).$$

Die Bildung der Verbindung bei constantem Druck wird dagegen eine um $(b-1)$ 580$^c$ grössere Wärmetönung hervor-

bringen, denn aus sechs Molecülen Wasserstoff entsteht nur ein Molecül der Verbindung, und jedes verschwindende Molecularvolumen entspricht einer Wärmeentwicklung von 580°. So findet man für die Bildungswärme bei constantem Druck

$$(C^a, H^{2b}) = b.30000^c + n.14200^c - a.38380^c + (b-1)580^c \;..(45).$$

Die Verbrennungswärme der Bestandtheile der Verbindung $C_a H_{2b}$ ist $a(C, O^2) + b(H^2, O)$; wenn von derselben die Bildungswärme der Verbindung bei constantem Druck abgezogen wird, so folgt die Verbrennungswärme der Verbindung (vgl. Formel 18 S. 40).

Die Verbrennungswärme der Verbindung $C^a H^{2b}$ kann also durch die Formel

$$f.C_a H_{2b} = a(C, O^2) + b(H^2, O) - (C^a, H^{2b})$$

dargestellt werden; werden nun die numerischen Werthe für $(C, O^2)$ und $(H^2, O)$ d. h. resp. 96960° und 68360° in die Formel eingeführt, und wird dieselbe möglichst reducirt, so folgt

$$f.C_a H_{2b} = a.135340^c + b.37780^c - n.14200^c + 580^c \;....(46),$$

welche Formel dann die Verbrennungswärme sämmtlicher Kohlenwasserstoffe wiedergiebt.

Die Verbrennungswärme z. B. der Kohlenwasserstoffe $C_6 H_6$ folgt aus der Formel, wenn $a$ gleich 6 und $b$ gleich 3 gesetzt wird; man erhält dann

$$f.C_6 H_6 = 925960^c - n.14200^c.$$

Wenn nun $n$ oder die Summe der einfachen und doppelten Verbindungen gleich 3 gesetzt wird, so folgt 883360°, der Verbrennungswärme des Dipropargyls 882880° entsprechend; wird dagegen $n$ gleich 9 gesetzt, so folgt für die Verbrennungswärme 798160°, welche mit derjenigen des Benzols 799200° übereinstimmt.

f. Bildungswärme flüssiger Kohlenwasserstoffe. Die aus den Formeln abgeleitete Bildungs- und Verbrennungswärme bezieht sich bekanntlich überall auf den gasförmigen

Zustand der Verbindung und auf eine Temperatur von etwa 18°. Ist die Verbindung bei dieser Temperatur nicht gasförmig, so wurde die Verbrennungswärme bei einer dem Siedepunkt nahe liegenden Temperatur bestimmt und aus dem experimentellen Resultate dann für den gedachten normalen gasförmigen Zustand bei 18° nach gemeinschaftlichen Principien berechnet (vgl. S. 37 ff.). Umgekehrt kann man selbstverständlich die Verbrennungswärme der dampfförmigen Körper beim Siedepunkt aus der nach den Formeln sich ergebenden ableiten, und zwar ist dieselbe um $(\tau - 18)\ \mu$ grösser als jene, wenn $\tau$ den Siedepunkt und $\mu$ die Molecularwärme des Dampfes bezeichnet. Aus diesem Werthe findet man dann die Verbrennungswärme sowohl der flüssigen Verbindung beim Siedepunkt als bei einer anderen Temperatur, wie ich dies schon S. 39 besprochen und in den Formeln 16 und 17 ausgedrückt habe. Als Beispiel möge das Benzol dienen; die Molecularwärme des Dampfes ist nach Regnault 29,2°; wird nun der Siedepunkt zu 80° angenommen, so wird die Verbrennungswärme beim Siedepunkt um

$$(80-18) \,.\, 29{,}2^c = 1810^c$$

grösser als für Dampf von 18°. Da ferner die latente Wärme des Dampfes beim Siedepunkt nach Regnault 7200° ausmacht, so wird die Verbrennungswärme des flüssigen Benzols beim Siedepunkt um 7200° geringer als die des Dampfes bei derselben Temperatur. Nach M. A. von Reis ist nun die mittlere Molecularwärme des Benzols zwischen dem Siedepunkt und 18° gleich 33,7°, und so wird dann die Verbrennungswärme des flüssigen Benzols bei 18° um

$$(80-18) \,.\, 33{,}7^c = 2090^c$$

geringer als diejenige beim Siedepunkt. Man findet in dieser Weise als Verbrennungswärme des Benzol

| | |
|---|---|
| für Dampf bei 18° | 799350° |
| „ „ beim Siedepunkt | 801160 |
| „ flüssiges Benzol beim Siedepunkt | 793960 |
| „ „ „ bei 18° | 791870. |

In ähnlicher Weise kann auch für andere Verbindungen die Verbrennungswärme der flüssigen Körper aus dem Werthe für den gasförmigen Zustand abgeleitet werden.

g. Verbrennungswärme hochsiedender Kohlenwasserstoffe. Viele, sowohl flüssige als feste, Kohlenwasserstoffe finden als Brennmaterial Anwendung, und es ist deshalb wichtig, die Verbrennungswärme dieser Körper zu kennen; dagegen haben dieselben in theoretischer Beziehung nur geringes Interesse, denn die höheren Glieder der Kohlenwasserstoffgruppen erreichen eine so grosse moleculare Verbrennungswärme, dass die Bildungswärme sich nicht aus derselben mit hinreichender Genauigkeit berechnen lässt. Für technische Zwecke kann die Verbrennungswärme aber mit hinlänglicher Genauigkeit aus oben gegebener Formel 46 berechnet werden, nur dass alsdann noch die latente Wärme des Dampfes bei 18°, welche wir, auf ein Molecül bezogen, mit $L$ bezeichnen wollen, in Abzug zu bringen ist.

Für die Gruppe der Paraffine wird $C_a H_{2b}$ gleich $C_a H_{2a+2}$ oder in der Formel 46,

$$b = a + 1$$
$$n = a - 1$$

indem $n$ die Anzahl der Bindungen zwischen Kohlenstoffatomen bezeichnet; alsdann wird

$$f.\, C_a H_{2a+2} = 158920^c . a + 52560^c - L.$$

Nach Division der Verbrennungswärme durch das Moleculargewicht, welches hier $14 . a + 2$ ist, findet man die Verbrennungswärme von einem Gramm eines Paraffins

$$q = 11351^c + \frac{29857^c}{14a + 2} - \frac{L}{14a + 2} \quad \ldots\ldots\ldots (47)$$

und z. B. für $a = 10 \qquad q = 11351^c + 210^c - \frac{L}{142}$

$a = 20 \qquad q = 11351 + 106 - \frac{L}{282}$

$a = 30 \qquad q = 11351 + 77 - \frac{L}{422}.$

In ähnlicher Weise findet man für die Olefine $C_a H_{2a}$

$$b = a$$
$$n = a - 1$$

und wird dann die moleculare Verbrennungswärme

$$f. C_a H_{2a} = 158920^c . a + 14780^c - L;$$

aus derselben folgt durch Division mit $14.a$ die Verbrennungswärme für ein Gramm eines Olefins

$$q = 11351^c + \frac{1056^c}{a} - \frac{L}{14a} \quad \ldots \ldots \ldots (48)$$

Die Formel giebt z. B.

$$\text{für } a = 5 \qquad q = 11351^c + 211^c - \frac{L}{70}$$
$$a = 10 \qquad q = 11351 + 106 - \frac{L}{140}$$
$$a = 20 \qquad q = 11351 + 53 - \frac{L}{280}.$$

Für die aromatischen Kohlenwasserstoffe $C_a H_{2a-6}$ wird folglich

$$b = a - 3$$
$$n = a + 3$$
$$f. C_a H_{2a-6} = 158920^c . a - 155360^c - L$$

und durch Division mit dem Moleculargewicht, $14a-6$, findet man die Verbrennungswärme für ein Gramm eines dem Benzol homologen Kohlenwasserstoffs

$$q = 11351^c - \frac{87254^c}{14a - 6} - \frac{L}{14a - 6} \quad \ldots \ldots \ldots (49)$$

$$\text{z. B. für } a = 6 \qquad q = 11351^c - 1118^c - \frac{L}{78}$$
$$a = 9 \qquad q = 11351 - 727 - \frac{L}{120}$$
$$a = 12 \qquad q = 11351 - 538 - \frac{L}{162}.$$

Für gasförmige Verbindungen ist nun $L$ überall gleich Null; für flüssige und feste Körper bezeichnet $L$ aber die Wärmemenge, welche erforderlich ist um ein Molecül des

Körpers in den gasförmigen Zustand bei 18° überzuführen. Für flüssiges Benzol fanden wir oben $L$ gleich 7480$^c$ und für andere Flüssigkeiten wird $L$ wohl nicht 10000$^c$ überschreiten; für feste Verbindungen ist diese Grösse noch um die moleculare Schmelzwärme zu vermehren. Der Einfluss auf die für ein Gramm berechnete Verbrennungswärme wird aber für alle höheren Glieder nur gering sein, weil $L$ alsdann durch das Moleculargewicht zu dividiren ist.

Aus den drei Formeln 47 bis 49 und den ihnen beigefügten Beispielen geht hervor, dass die specifische Verbrennungswärme sich nur wenig mit dem wachsenden Moleculargewicht ändert; so z. B. ist sie für Paraffine mit 20 Atomen Kohlenstoff höchstens um ein Procent niedriger als für solche mit zehn Atomen, und von 20—30 Atomen Kohlenstoff steigt dieselbe kaum um 2—3 pro Mille. Je grösser die Kohlenstoffmenge wird, desto mehr nähert sich die specifische Verbrennungswärme dem Grenzwerth 11350$^c$. Für praktische Zwecke werden demnach die oben angegebenen Formeln ausreichen.

---

## 2. Haloidverbindungen.

a. Allgemeiner Charakter der Bildungswärme. Die numerischen Resultate meiner Untersuchungen über die Haloidverbindungen sind in der Tabelle 2 Seite 222—225 zusammengestellt; im Ganzen habe ich 16 Chloride, 4 Bromide und 2 Jodide der calorimetrischen Untersuchung unterworfen. Alle Verbindungen, mit Ausnahme von Perchlormethan, Perchloräthylen, Chloroform und Monochoräthylenchlorid, wurden durch starke sauerstoffhaltige Luft vergast und direkt im Calorimeter verbrannt; zur Verflüchtigung der genannten vier Verbindungen wurde Wasserstoff benutzt, weil dieselben sonst nicht brennbar sind.

Eine Vergleichung der Bildungswärme der correspondirenden Glieder der drei Gruppen von Verbindungen zeigt, dass dieselbe, wie man erwarten konnte, grösser für die Chlor- als für die entsprechende Bromverbindung ist, und grösser für diese als für die Jodverbindung, wenn die Bildung unter denselben

physikalischen Umständen stattfindet, z. B. wenn alle drei Halogene gasförmig reagiren.[1])

Ferner zeigt sich, dass ein constanter Unterschied in der Bildungswärme der drei Gruppen von Haloidverbindungen stattfindet. In der folgenden Tabelle ist die Bildungswärme bei constantem Volumen der vier untersuchten Bromide sowie die der entsprechenden Chloride zusammengestellt.

| | -chlorid | -bromid | Unterschied |
|---|---|---|---|
| Methyl- | 21970° | 14210° | 7760° |
| Aethyl- | 29550 | 21840 | 7710 |
| Propyl- | 36020 | 29110 | 6910 |
| Allyl- | 5940 | − 1500 | 7440 |

Der Unterschied in der Bildungswärme der Chloride und Bromide darf somit als constant angesehen werden. Ein ähnliches Resultat giebt eine Vergleichung der Bildungswärme der Chloride und Jodide, letztere wie die der Bromide für den gasförmigen Zustand des Haloids berechnet.

| | -chlorid | -jodid | Unterschied |
|---|---|---|---|
| Methyl- | 21970° | 2840° | 19130° |
| Aethyl- | 29550 | 9930 | 19620 |

---

[1]) Dieselbe Beobachtung hat Hr. Berthelot gemacht, aber seine Werthe weichen von den meinigen sehr ab, was aus einer Vergleichung der Verbrennungswärme sofort hervorgeht. Wenn die Verbrennungsproducte, ausser Kohlensäure und Wasser, Chlorwasserstoff, Brom- und Jodgas sind, so wird die Verbrennungswärme für den gasförmigen Zustand nach

| | $CH_3Cl$ | $CH_3Br$ | $CH_3J$ | $C_2H_5Cl$ | $C_2H_5Br$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Berthelot | 156500° | 180400° | 183300° | 309500° | 329500° |
| Thomsen | 164630 | 184710 | 196080 | 321930 | 341820 |

Hrn. Berthelot's Untersuchungen sind nach der Explosionsmethode ausgeführt (Compt. rend. **91**, 701 ff.).

Auch hier ist der Unterschied constant und man wird dem-
ch wohl die folgenden Schlüsse berechtigt finden:

1) Zwischen der Bildungswärme der Chloride, Bromide
d Jodide derselben Radikale findet ein constanter Unter-
hied statt.

2) Dieser Unterschied beträgt für ein Atom des Haloids
ischen Chloriden und Bromiden etwa 7460° und zwischen
loriden und Jodiden etwa 19380°.

Dieses Resultat ist beachtenswerth, weil es einmal eine
ırgschaft ist für die Genauigkeit der Versuche, dann aber
ich eine gleichartige Funktion der übrigen Bestandtheile der
olecüle für die drei Gruppen von Haloidverbindungen er-
nnen lässt.

Eine Vergleichung der Bildungswärme der Haloidverbin-
ıngen mit derjenigen der entsprechenden Kohlenwasserstoffe
etet kein so einfaches Verhalten dar, der Unterschied der
ildungswärme wird nicht constant, sondern wächst für jede
omologe Gruppe mit der Wasserstoffmenge, z. B.

| | -chlorid | -wasserstoff | Unterschied |
|---|---|---|---|
| Methyl- | 21970° | 21170° | 800° |
| Aethyl- | 29550 | 27400 | 2150 |
| Propyl- | 36020 | 33370 | 2650 |
| Isobutyl- | 43050 | 40130 | 2920 |

Daraus geht dann hervor, dass die Haloidverbindungen
inander näher verwandt sind als den Wasserstoffverbindungen,
ınd dass die Constanten, aus welchen die Bildungswärme ab-
uleiten ist, nicht ganz denselben Werth haben, wie die aus
ler Bildungswärme der Kohlenwasserstoffe gefundenen.

b. Grösse der calorischen Constanten der Chlo-
ide. Wir sahen, dass der Unterschied der totalen Bildungs-
wärme, $P$ der Tabelle 15, zweier benachbarten Glieder einer
omologen Gruppe vom Kohlenwasserstoffe sich zu

$$v_1 + 2r = 14200^c + 30000^c = 44200^c$$

erausstellt. In der Gruppe der Haloidverbindungen wird der

Unterschied etwas grösser, denn man findet für den mittleren Unterschied der Bildungswärme zweier benachbarter Glieder in der Gruppe der Chlorverbindungen 45400° und zwar so, dass hier

$$v_1 + 2r = 13960° + 31440° = 45400°.$$

Der Unterschied zwischen diesen und der für die Kohlenwasserstoffe gefundenen Constanten

| | $v$ | $r$ |
|---|---|---|
| Kohlenwasserstoffe | 14200° | 15000° |
| Chlorverbindungen | 13960 | 15720 |

ist nicht gross. Es ist sehr wahrscheinlich, dass diese Constanten für jede Hauptgruppe von Verbindungen eine durch die verschiedene Constitution der Molecüle bedingte Variation zeigen werden, während sie doch in allen Fällen ihren Hauptcharakter beibehalten. Im vorliegenden Falle zeigt sich nun, dass eine Benutzung dieser beiden Constanten, — von welchen bekanntlich $v$ die Wärmetönung der Bindung zweier Kohlenstoffatome angiebt, $2r$ diejenige der Bindung der Atome eines Wasserstoffmolecüls am Kohlenstoffatome, — auch zu einer constanten Wärmetönung für die Bindung von Chloratomen an Kohlenstoffatomen führt.

Die Tabelle 16 enthält, wie die entsprechende für die Kohlenwasserstoffe, in der Spalte $p$ die aus den experimentellen Untersuchungen abgeleiteten Werthe der Bildungswärme der Chlorverbindungen, $C_a H_b Cl_c$; die Spalte $P$ dagegen dieselben Werthe um $a.38380°$ vermehrt, d. h. die Bildungswärme auf isolirte Kohlenstoffatome berechnet; dieselbe ist aber das Resultat der Bindung der einzelnen Atome des Molecüls, und wenn man die Wärmetönung, welche der Bindung der Kohlenstoffatome und des Wasserstoffs entspricht, von der totalen Bildungswärme abzieht, so muss die durch die Bindung des Chlors entstandene Wärmetönung hervorgehen. Die fünfte und sechste Spalte enthält nun den ersten Antheil der Bildungswärme, welcher

$$b.r + n.v$$

## Chlorverbindungen.

| Name | Molecularformel $C_a H_b Cl_c$ | Bildungswärme bei const. Volumen $p$ | $P = p + a.d$ | Die aus der Bindung der Kohlenstoffatome und der Aufnahme des Wasserstoffs folgende Wärmetönung | | Die durch Aufnahme des Chlors entbundene Wärmemenge |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Methylchlorid | $CH_3.Cl$ | 21970° | 60350° | $3r$ | = 47160° | 13190° |
| Aethylchlorid | $C_2H_5Cl$ | 29550 | 106310 | $5r + v_1$ | = 92560 | 13750 |
| Propylchlorid | $C_3H_7Cl$ | 36020 | 151160 | $7r + 2r_1$ | = 137960 | 13200 |
| Isobutylchlorid | $C_4H_9Cl$ | 43050 | 196570 | $9r + 3v_1$ | = 183360 | 13210 |
| Monochloräthylen | $C_2H_3Cl$ | − 2460 | 74300 | $3r + v_2$ | = 61120 | 13180 |
| Monochlorpropylen | $C_3H_5Cl$ | + 7250 | 122390 | $5r + v_1 + v_2$ | = 106520 | 15870 |
| Allylchlorid | $C_3H_5.Cl$ | + 5940 | 121080 | $5r + v_1 + v_2$ | = 106520 | 14560 |
| Phenylchlorid | $C_6H_5.Cl$ | − 12380 | 217900 | $5r + 9v_1$ | = 204240 | 13660 |
| Aethylenchlorid | $CH_2Cl.CH_2Cl$ | + 33120 | 109880 | $4r + v_1$ | = 76840 | 33040 |
| Aethylidenchlorid | $CH_3.CHCl_2$ | 33070 | 109830 | $4r + v_1$ | = 76840 | 32990 |
| Chloracetol | $CH_3.CCl_2.CH_3$ | 40340 | 155480 | $6r + 2v_1$ | = 122240 | 33240 |
| Chloroform | $CHCl_3$ | 23530 | 61910 | $r$ | = 15720 | 46190 |
| Monochloräthylenchlorid | $C_2H_3Cl_3$ | 32820 | 109580 | $3r + v_1$ | = 61120 | 48460 |
| Perchlormethan | $CCl_4$ | 20450 | 58830 | — | = — | 58830 |
| Perchloräthylen | $C_2Cl_4$ | − 1730 | 75030 | $v_2$ | = 13960 | 61070 |

$d = 38380^c$; $r = 15720^c$; $v_1 = v_2 = 13960^c$.

oder mit den für die Chlorverbindungen gültigen Constanten

$$b.15720^c + n.13960^c,$$

beträgt, wo $n$ die Anzahl der Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen bezeichnet, und so wird dann

$$P - (b.15720^c + n.13960^c)$$

diejenige Wärmemenge, welche der Bindung der $c$ Atome Chlor der Verbindung $C_a H_b Cl_c$ entspricht; diese Grösse ist in der letzten Spalte enthalten.

Von den acht Verbindungen, welche ein Atom Chlor im Molecül enthalten, geben die sechs für die Bindungswärme des Chloratoms Wärmemengen, die zwischen 13180 und 13750$^c$ liegen, während Monochlorpropylen und das damit isomere Allylchlorid die etwas höheren Werthe, 15870 und 14560$^c$, zeigen. Der Mittelwerth sämmtlicher acht Werthe ist 13827$^c$, derjenige der erstgenannten sechs Werthe 13360$^c$; wenn nur der grösste Werth, 15870$^c$, ausgelassen wird, so findet man 13540$^c$.

Die drei Verbindungen, welche zwei Atome Chlor im Molecül enthalten, geben 32940 bis 33240$^c$, durchschnittlich 33090$^c$, als die Wärmemenge für die Bindung der beiden Chloratome; für Verbindungen mit drei und vier Atomen Chlor im Molecül zeigt sich eine Wärmeentwicklung von resp. 47320$^c$ und 59950$^c$ als der auf das Chlor fallende Antheil der Bildungswärme der Verbindung. Die Wärmetönung beträgt also

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| für | 1 | Atom | Chlor | 13830$^c$ |
| „ | 2 | „ | „ | 33090 |
| „ | 3 | „ | „ | 47320 |
| „ | 4 | „ | „ | 59050. |

Aus diesen Zahlen geht deutlich hervor, dass die vier Atome Chlor, welche ein Atom Kohlenstoff aufzunehmen vermögen, ungleich grosse Bindungswärme haben, und zwar so, dass zwei Atome Chlor etwa 16590$^c$ und die zwei anderen etwa 13500$^c$ für jedes Atom entwickeln. So giebt denn

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| ein | Atom | Chlor | 13500$^c$ | = 13500$^c$ | gefunden | 13365$^c$ |
| zwei | „ | „ | 2.16500 | = 33000 | „ | 33090 |
| drei | „ | „ | 13500 + 2.16500 | = 46500 | „ | 47320 |
| vier | „ | „ | 2.13500 + 2.16500 | = 60000 | „ | 59950. |

Die Erklärung dieser Erscheinung mag der Zukunft vorbehalten bleiben.

c. Die Bromide verhalten sich wie die Chloride, was schon daraus hervorgeht, dass wir einen constanten Unterschied zwischen der Bildungswärme der beiden Gruppen nachgewiesen haben. Die Tabelle 17 enthält in der letzten Spalte den Einfluss eines Atoms Bromgas auf die Bildungswärme der Verbindung; dieselbe ist, mit Benutzung der für Chlor gefundenen Constanten

$$r = 15720^c$$
$$v_1 = 13960,$$

in der schon beschriebenen Weise berechnet. Für Methyl-, Aethyl- und Propylbromid ist der auf das Brom fallende Antheil der Bildungswärme 5430, 6040 und 6290$^c$, durchschnittlich 5920$^c$; für Allylbromid fällt er etwas höher, 7120$^c$, ähnlich wie oben Allylchlorid einen etwas höheren Werth als die übrigen Chloride gegeben hat. Zwischen der für ein Atom Chlor gefundenen Bindungswärme 13360$^c$ und der für Brom gefundenen 5920 ist ein Unterschied von 7440; übereinstimmend mit der schon anfangs dieses Abschnittes gemachten Beobachtung.

d. Die Jodide sind in der Tabelle 17 durch Methyl- und Aethyljodid vertreten. Aus der Verbrennungswärme derselben ist mittelst der für die Berechnung der Chloride und Bromide benutzten Constanten

$$r = 15720$$
$$v_1 = 13960$$

der Einfluss des Jods auf die Bildungswärme berechnet. Aus der letzten Spalte der Tabelle geht hervor, dass die Aufnahme von Jod im Molecül eine Wärmeabsorption zur Folge hat. Wenn gasförmiges Jod reagirt, so beträgt die Wärmeabsorption auf ein Atomgewicht Jod berechnet 5900$^c$, für festes Jod würde sie noch um 5140$^c$ grösser sein.

e. Die Affinität des Kohlenstoffs zu den Halogenen ist nach dem Entwickelten durch folgende drei Wärmemengen gegeben

Tabelle 17.

**Brom- und Jodverbindungen.**

| Name | Molecularformel | Bildungswärme bei constantem Volumen | | Die aus der Bindung der Kohlenstoffatome und der Aufnahme von Wasserstoff folgende Wärmetönung | Die durch Aufnahme d. Broms (resp. Jods) als gasförm. Bestandtheil entbundene Wärmemenge |
|---|---|---|---|---|---|
| | | $p$ | $P = p + a.d$ | | |
| | $C_aH_bBr_{gas}$ | | | | |
| Methylbromid | $CH_3Br_{gas}$ | 14210$^c$ | 52590$^c$ | $3r = 47160^c$ | 5430$^c$ |
| Aethylbromid | $C_2H_5Br_{gas}$ | 21840 | 98600 | $5r + v_1 = 92560$ | 6040 |
| Propylbromid | $C_3H_7Br_{gas}$ | 29110 | 144250 | $7r + v_1 = 137960$ | 6290 |
| Allylbromid | $C_3H_5Br_{gas}$ | − 1500 | 113640 | $5r + v_1 + v_2 = 106520$ | 7120 |
| | $C_aH_bJ_{gas}$ | | | | |
| Methyljodid | $CH_3J_{gas}$ | 2840 | 41220 | $3r = 47160$ | −5940 |
| Aethyljodid | $C_2H_5J_{gas}$ | 9930 | 86690 | $5r = v_1 = 92560$ | −5870 |

$d = 38380^c$; $r = 15720^c$; $v_1 = 13960^c$.

Chlor $13360^c$
Brom $5920$
Jod $-5900$

h. wenn Chlor, Brom und Jod im gasförmigen Zustande mit
hlenstoff und Wasserstoff gasförmige Verbindungen eingehen,
ist für solche mit einem Atom Halogen im Molecül der An-
il der Bildungswärme, welcher aus der Bindung des Halogens
ein Kohlenstoffatom entsteht, durch die genannten Werthe
sgedrückt. Diese stellen selbstverständlich nicht die Wärme-
ung der Bindung eines Atoms der Halogene an ein Kohlen-
ffatom dar, sondern nur den Unterschied zwischen diesem
erthe und der Hälfte der Spaltungswärme eines Molecüls des
glichen Halogens, was durch Formeln sich in folgender
eise ausdrücken lässt

$$c.cl = 13360^c + \frac{cl.cl}{2}$$
$$c.br = 5920 + \frac{br.br}{2} \quad \ldots\ldots\ldots (50)$$
$$c.j = -5900 + \frac{j.j}{2}.$$

eine Untersuchungen über die Affinität der drei Halogene
m Wasserstoff (Bd. II, Seite 8 ff.) gaben für den gasförmigen
istand der Körper

$$(H, Cl) = 22000^c$$
$$(H, Br_{gas}) = 12260$$
$$(H, J_{gas}) = -610,$$

elche Grössen mit den obenstehenden sehr nahe verwandt sind.

f. Isomerie der Verbindungen scheint in der Gruppe
r Haloidverbindungen keine Aenderung der Verbrennungs-
ler Bildungswärme zu bewirken. So ist die Verbrennungs-
irme für

| | | |
|---|---|---|
| $C_3H_5Cl$ | Monochlorpropylen | $441190^c$ |
| | Allylchlorid | 442500 |
| $C_2H_4Cl_2$ | Aethylenchlorid | 272000 |
| | Aethylidenchlorid | 272050. |

ne Verschiedenheit wird aber sobald eintreten, als die Anzahl

der Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen eine verschiedene wird. —

Zur Constitution des Benzols liefert die vorliegende Untersuchung auch einen Beitrag; denn die Bildungswärme des Chlorbenzols oder Phenylchlorid, $C_6H_5Cl$, welche in der Tabelle 16 enthalten ist, folgt ganz denselben Gesetzen, wie diejenigen der anderen Monochloride, wenn man die sechs Kohlenstoffatome des Phenylchlorids durch neun einfache Bindungen verknüpft voraussetzt.

---

## 3. Alkohole.

a. Bildungswärme isomerer Alkohole. Während wir keinen Unterschied in der Bildungswärme isomerer Verbindungen in der Gruppe der Kohlenwasserstoffe und der Haloidverbindungen beobachten konnten, vorausgesetzt dass die Anzahl der Bindungen (einfache oder doppelte) zwischenden Kohlenstoffatomen unverändert bleibt, so zeigt gleich ein Blick auf die Tabelle 5 oder 18, dass die Verhältnisse in der Gruppe der Alkohole sich anders gestalten. So ist die Bildungswärme *p* für

| | | | Unterschied |
|---|---|---|---|
| $C_3H_7.OH$ | Propylalkohol | 63660° | 5310° |
| | Isopropylalkohol | 68970 | |
| $C_4H_9.OH$ | Isobutylalkohol | 68540 | 17150 |
| | Trimethylcarbinol | 85690 | |
| $C_5H_{11}.OH$ | Isoamylalkohol | 71700 | 9620. |
| | Dimethyläthylcarbinol | 81320 | |

Die Bildungswärme ist demnach kleiner (die Verbrennungswärme folglich grösser) für die primären als die mit diesen isomeren secundären und tertiären Alkohole; Man muss dann nothwendig die verschiedenen Gruppen auseinander halten.

b. Calorische Constanten der Alkohole. Eine Vergleichung der Bildungswärme der Alkohole mit derjenigen der entsprechenden Kohlenwasserstoffe zeigt, dass der Unterschied

e primären Alkohole der Paraffine sowie auch für Allyl-
ol und Phenol sich einer constanten Grösse sehr nähert;
ubtraction der Werthe $p$ der Tabelle 15 von den ent-
ıenden der Tabelle 18 führt zu den folgenden Unter-
en

| | | | |
|---|---|---|---|
| Methylalkohol | — | Methan | 29410° |
| Aethylalkohol | — | Aethan | 29620 |
| Propylalkohol | — | Propan | 30290 |
| Isobutylalkohol | — | Trimethylmethan | 28410 |
| Isoamylalkohol | — | Tetramethylmethan | 26750 |
| Allylalkohol | — | Propylen | 27690 |
| Phenol | — | Benzol | 30300. |

ür die Differenz, Amylalkohol minus Tetramethylmethan,
eine stärkere Abweichung vom Mittelwerth 28924° statt;
ıer die Verbrennungswärme der beiden Körper 820070
47110° beträgt, so macht die Abweichung von 2000° doch
Procent der Werthe aus, deren Differenz sie ist. Man
ıomit wohl die Differenzen für diese sieben Paare von
ıdungen als constant annehmen. Daraus folgt aber, dass
ɔen Constanten, aus welchen wir die Bildungswärme der
ıwasserstoffe ableiteten, auch für diejenige der Alkohole
:t werden können, und dass man wie dort

$$r = 15000^{\circ}$$
$$v_1 = v_2 = 14200$$

kann. Mit diesen Constanten ist nun der Einfluss der
ruppe COH der Alkohole in der Tabelle 18 berechnet.
ei der Berechnung ist darauf zu achten, dass das der
xylgruppe angehörende Wasserstoffatom nicht an ein
ıstoffatom geknüpft ist, und dass man deshalb z. B. für
alkohol, $C_2H_6O$, nur $5r + v_1$ von der totalen Bildungs-
$P$ abzuziehen hat, um den Einfluss der Atomgruppe
zu erhalten. Die Tabelle zeigt nun für die ersten sieben
ɔle, dass die Bildung des Hydroxyls und die Bindung
ɔen an das Alkoholradikal eine fast constante Wärm
klung bedingt. Für fünf derselben liegt der W
en 43960 und 45400°, während er für Amyl- und

Tabelle 18.

**Alkohole.**

| Name | Molecularformel $C_a H_b . OH$ | Bildungswärme bei constantem Volumen $p$ | $P = p + a d$ | Die aus d. Bildung d. Radicals $C_a H_b$ folgende Wärmemenge | Die der Atomgruppe COH entsprechende Wärmemenge |
|---|---|---|---|---|---|
| Methylalkohol | $CH_3.OH$ | 50580ᶜ | 88960ᶜ | $3r = 45000^c$ | 43960ᶜ |
| Aethylalkohol | $C_2H_5.OH$ | 57020 | 133780 | $5r + v_1 = 89200$ | 44580 |
| Propylalkohol | $C_3H_7.OH$ | 63660 | 178800 | $7r + 2v_1 = 133400$ | 45400 |
| Isobutylalkohol | $C_4H_9.OH$ | 68540 | 222060 | $9r + 3v_1 = 177600$ | 44460 |
| Isoamylalkohol | $C_5H_{11}.OH$ | 71700 | 263600 | $11r + 4v_1 = 221800$ | 41800 |
| Allylalkohol | $C_3H_5.OH$ | 29750 | 144890 | $5r + v_1 + v_2 = 103400$ | 41490 |
| Phenol | $C_6H_5.OH$ | 16630 | 246910 | $5r + 9v_1 = 202800$ | 44110 |
| Isopropylalkohol | $C_3H_7.OH$ | 68970 | 184110 | $7r + 2v_1 = 133400$ | 50710 |
| Dimethyläthylcarbinol | $C_5H_{11}.OH$ | 81320 | 273200 | $11r + 4v_1 = 221800$ | 51400 |
| Propargylalkohol | $C_3H_3.OH$ | — 4370 | 110770 | $3r + v_1 + v_3 = 59200$ | 51570 |
| Aethylenglycol | $C_2H_4.O_2H_2$ | 99150 | 175910 | $4r + v = 74200$ | 2. 50855 |
| Trimethylcarbinol | $C_4H_9.OH$ | 85690 | 239210 | $9r + 3v = 177600$ | 61610 |

$d = 38380^c;\ r = 15000^c;\ v_1 = v_2 = 14200;\ v_3 = 0.$

kohol 41800 und 41490° wird; bemerkenswerth ist, dass 
ienol, $C_6H_5.OH$, sich ganz den Alkoholen der Paraffine 
schliesst und für die Atomgruppe COH den Werth 44110° 
ebt. Der Mittelwerth sämmtlicher sieben Werthe ist 43686°, 
erjenigen der ersten fünf dagegen 44520°; ich halte den 
tzten Werth für den wahrscheinlichsten.

Die letzten fünf Alkohole der Tabelle 18 geben eine be-achtlich höhere Wärmemenge für die Aufnahme der Bestand-theile des Hydroxyls. Am weitesten entfernt sich der tertiäre Alkohol Trimethylcarbinol, dessen Bildungswärme einen um 17150° höheren Werth hat als die des primären Isobutyl-alkohols und der für die Aufnahme der Bestandtheile des Hydroxyls eine Wärmeentwickelung von 61610° giebt.

Die vier übrigen Alkohole zeigen, wie die erstbesprochenen sieben, grosse Uebereinstimmung in der Bildungswärme, aber hier wird der auf die Bindung von O und H fallende Antheil der Bildungswärme 51080° gegen 44520° in der ersten Gruppe, und zwar fallen die speciellen Werthe zwischen 50710° und 51570°. Zu dieser Gruppe gehört der secundäre Propyl-alkohol, der vermeintlich primäre Propargylalkohol, der ter-tiäre Dimethyläthylcarbinol und der divalente Äthylenglycol, welcher für jeden der Hydroxylpartikeln einen Einfluss von 50855° aufweist.

Die Uebereinstimmung der Bildungswärme der Bestand-theile des Hydroxyls kann für diese vier Alkohole bei der grossen Annäherung wohl keine zufällige sein, sondern deutet auf eine Aehnlichkeit in der Constitution, die von der-jenigen der ersten Gruppe von Alkoholen verschieden sein dürfte. Der Versuch einer Erklärung dieser Beobachtung wäre schon jetzt zu gewagt.

Schliesslich mache ich noch auf eine Uebereinstimmung in der Bildungswärme der drei Alkohole, Propylalkohol, Allyl-alkohol und Propargylalkohol aufmerksam [illegible]

| | | | [illegible] |
|---|---|---|---|
| Propylalkohol | $C_3H_7 . OH$ | [illegible] | [illegible] |
| Allylalkohol | $C_3H_5 . OH$ | [illegible] | [illegible] |
| Propargylalkohol | $C_3H_3 . OH$ | — [illegible] | [illegible] |

da der Unterschied in der Zusammensetzung für jedes folgende Glied um $H_2$ abnimmt, so ist der constante Unterschied der Bildungswärme beachtenswerth, zumal da die Aenderung der Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen nicht dieselbe ist.

c. Verbrennungswärme hochsiedender Alkohole. Die Bildungswärme bei constantem Druck der primären Alkohole der Paraffine, die der Formel $C_aH_{2a+1}OH$ entsprechen, kann nach dem Entwickelten (vgl. auch Seite 274 ff.) durch folgende Formel wiedergegeben werden:

$$p = (n-1)\,14200^c + (2n+1)\,15000^c + 44520^c - n\,.\,38380 + \frac{2n+1}{2}\,580^c$$

oder einfacher

$$p = n\,.\,6400^c + 45610^c \quad \ldots\ldots\ldots \quad (49a)$$

Wird nun dieser Werth von der Verbrennungswärme der Bestandtheile, $a(C, O^2) + (n+1)(H^2, O)$, abgezogen, so folgt die Verbrennungswärme des Alkohols, doch muss der Werth noch um die Verdampfungswärme $L$ vermindert werden, wenn die Verbrennungswärme eines flüssigen oder festen Alkohols gesucht wird; man findet dann

$$f.\,C_aH_{2a+2}O = a\,.\,158920^c + 22750^c - L$$

und auf die Gewichtseinheit berechnet

$$q = \frac{a\,.\,158920^c + 22750^c - L}{n\,.\,14 + 18} = 11350^c - \frac{181570^c + L}{14a + 18} \quad \ldots \quad (49b)$$

welche Formel für praktische Zwecke ausreichen wird; der Einfluss von $L$ wird mit wachsendem Atomgewicht stets geringer; wäre $L$ z. B. $20000^c$ und $a$ gleich 16, so würde der Einfluss von $L$ nur $80^c$ werden. Für geschmolzenes Aethal, $C_{16}H_{34}O$, fanden Favre und Silbermann eine Verbrennungswärme von $10630^c$ per Gramm, die Formel 49 giebt $10600^c - 0{,}004\,L$.

## 4. Einfache und gemischte Aether.

a. Constanten der Bildungswärme. Das Molecül der ether wird als aus zwei, durch ein Sauerstoffatom verbunnen Alkoholradicalen bestehend angesehen, und von diesem andpunkte wollen wir auch die Bildungswärme derselben eoretisch zu entwickeln versuchen. Wird die Zusammentzung des Molecüls durch die Formel $C_a H_b . O . C_\alpha H_\beta$ausedrückt, so wird die Bildungswärme

$$T = (b + \beta) r + nv + y,$$

o $n$ die Anzahl der einfachen und doppelten Bindungen beichnet und $y$ die Wärmetönung, welche von der Bindung des uerstoffatoms durch zwei Kohlenstoffatome herrührt. Eine rgleichung der totalen Bildungswärme, $P$ der Tabelle 19, r Verbindungen,

$$CH_3 . O . C_2H_5 \qquad P = 171560^c$$
$$CH_3 . O . C_3H_5 \qquad P = 185570$$
$$CH_3 . O . C_6H_5 \qquad P = 282490,$$

elche Verbindungen nur durch eine ungleich grosse Anzahl on Kohlenstoffatomen sich von einander unterscheiden und lglich eine ungleich grosse Anzahl von Bindungen zwischen ohlenstoffatomen enthalten, führt zu einer Bestimmung der rösse dieser Bindungen. Allylmethyl- und Aethylmethyläther terscheiden sich nur durch eine Bindung; der Unterschied r Bildungswärme ist

$$v_2 = 14010^c.$$

agegen sind die Phenylmethyl- und Aethylmethyläther durch ht einfache Bindungen verschieden, indem ersterer neun, tzterer eine Bindung enthält; der Unterschied in der Bilungswärme ist 110930^c, und folglich wird

$$v_1 = 13870^c.$$

ie vorher finden wir auch hier für einfache und doppelte ildungen nahezu denselben Werth, und derselbe weicht auch ur wenig ab von den früher abgeleiteten, welche für Kohlenasserstoffe und Alkohole 14200^c, für die Haloidverbindungen 960^c betragen.

**Einfache und gemischte Aether, Acetale.**

| Name | Molecularformel $C_aH_b.O.C_\alpha H_\beta$ | Bildungswärme bei constantem Volumen $p$ | $P = p + ad$ | $P - nv$ | | $b+\beta$ | $\frac{P-nv}{b+\beta+2}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Dimethyläther | $CH_3.O.CH_3$ | 48190° | 124950° | $n = 0$ | 124950° | 6 | 15619° |
| Methyläthyläther | $CH_3.O.C_2H_5$ | 56420 | 171560 | 1 | 157690 | 8 | 15769 |
| Diäthyläther | $C_2H_5.O.C_2H_5$ | 67430 | 220950 | 2 | 193210 | 10 | 16101 |
| (Aethylenoxyd) Dimethylenäther | $CH_2.O.CH_3$ | 17220 | 93980 | 0 | 93980 | 4 | 15663 |
| Methylpropargyläther | $CH_3.O.C_3H_3$ | − 12360 | 141160 | 1 | 127290 | 6 | 15911 |
| Methylallyläther | $CH_3.O.C_3H_5$ | + 32050 | 185570 | 2 | 157790 | 8 | 15779 |
| Diallyläther | $C_3H_5.O.C_3H_5$ | 9850 | 240130 | 4 | 184650 | 10 | 15388 |
| Methylphenyläther (Anisol) | $CH_3.O.C_6H_5$ | 13830 | 182490 | 9 | 157660 | 8 | 15766 |
| Methylal | $C_3H_8O_2$ | 85920 | 201060 | vgl. den Text, Seite 297 | | | |
| (Orthoameisensäure-methyläther) Trimethylmethenyläther | $C_4H_{10}O_3$ | 127270 | 280790 | vgl. den Text, Seite 297 | | | |

$d = 38380^c$; $v_1 = v_2 = 13870^c$; $r = 15757^c$.

Wenn wir nun von der gefundenen Bildungswärme der Aether den auf die Bindung der Kohlenstoffatome fallenden Antheil abziehen, so erhalten wir für $P - nv$ die folgenden Werthe.

| $C_a H_b . O . C_\alpha H_\beta$ | $P - nv$ | $b + \beta$ | $\frac{P - nv}{b + \beta + 2}$ |
|---|---|---|---|
| $CH_2 . O . CH_2$ | $P = 93980^c$ | 4 | $15663^c$ |
| $CH_3 . O . CH_3$ | $P = 124950$ | 6 | 15619 |
| $CH_3 . O . C_2 H_3$ | $P - v = 127290$ | 6 | 15911 |
| $CH_3 . O . C_2 H_5$ | $P - v = 157690$ | 8 | 15769 |
| $CH_3 . O . C_3 H_5$ | $P - 2v = 157790$ | 8 | 15779 |
| $CH_3 . O . C_6 H_5$ | $P - 9v = 157660$ | 8 | 15766 |
| $C_3 H_5 . O . C_3 H_5$ | $P - 4v = 184650$ | 10 | 15388 |
| $C_2 H_5 . O . C_2 H_5$ | $P - 2v = 193210$ | 10 | 16101 |

Die Spalte $P - nv$ enthält diejenige Wärmemenge, welche durch die Bindung der Wasserstoffatome, deren Anzahl $b + \beta$ ist, und der Bindung des Sauerstoffatoms an zwei Kohlenstoffatome entsteht. Man sieht gleich, dass $P - nv$ für die gleiche Anzahl von Wasserstoffatomen in der Verbindung auch den gleichen Werth erreicht; aber derselbe ist nicht der Anzahl, $b + \beta$, der Wasserstoffatome proportional, sondern einer um 2 grösseren Zahl. Die letzte Spalte enthält den Quotient aus der Division von $P - nv$ durch $b + \beta + 2$, und zeigt für die ersten sechs Aether nur eine geringe Schwankung; der Mittelwerth wird

$$\frac{\Sigma . (P - nv)}{\Sigma . (b + \beta + 2)} = 15757^c.$$

Da der Aether ausser den $b + \beta$ Wasserstoffatomen ein Sauerstoffatom enthält, so wird die durch die **Bindung des Sauerstoffatoms durch zwei Kohlenstoffatome erzeugte Wärmetönung das Doppelte derjenigen eines an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatoms.**

Die beiden letzten Aether, Diallyläther und Diäthyläther, entfernen sich bezüglich der Grösse des Quotients ziemlich beträchtlich von den übrigen; aber die beiden Werthe $15388^c$

und 16101^c liegen fast gleich weit vom obigen Mittelwerth 15757^c entfernt, nämlich um $-369^c$ und $+344^c$, so dass der Mittelwerth sämmtlicher acht Aether nur um 4^c niedriger als der für die sechs ersten berechnete werden würde.

Beachtenswerth ist, dass der hier für *r* abgeleitete Werth 15757^c ganz mit dem oben aus der Bildungswärme der Haloidverbindungen hervorgehende, 15720^c, zusammenfällt.

b. Constitution des Aethylenoxyds. Zu den von mir untersuchten Aethern gehört auch der Aethylenäther oder Aethylenoxyd, für welche Verbindung ich die Formel

$$CH_2 . O . CH_2$$

angenommen habe. Nach dieser Auffassung folgt die Bildungswärme der Verbindung aus der besprochenen Constante 15757^c; denn da der Sauerstoff in den Aethern die doppelte Bindungswärme als die eines Atoms Wasserstoff hat, so wird die Bildungswärme des Aethylenäthers

$$(4 + 2)\,15757^c = 94542^c; \text{ gefunden } 93980^c.$$

Gewöhnlich wird aber die Constitution des Aethylenoxyds durch die Formel

$$O\langle\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}$$

dargestellt, d. h. man betrachtet das Molecül desselben als gesättigt. Eine solche Constitution würde eine um etwa 14000^c höhere Bildungswärme zur Folge haben als nach der erstgenannten Formel, denn es findet dann eine Bindung der beiden Kohlenstoffatome statt, welche 14000^c erfordern. Da ferner ein der erstgenannten Formel entsprechendes Molecül nicht gesättigt ist, sondern zwei freie Valenzen enthält, so entspricht dasselbe weit besser dem Charakter des Aethylenoxyds, als das aus der andern Formel folgende gesättigte Molecül; bekanntlich zeigt das Aethylenoxyd grosse Neigung sich mit andern Körpern direkt zu verbinden.

Nach dem Entwickelten wird das Molecül des sogenannten Aethylenoxyds wohl der Formel ($CH_2 . O . CH_2$) entsprechen und muss die Verbindung als Dimethylenäther aufgefasst werden.

c. Methylal und „Orthoameisensäuremethyläther.“ Diese beiden Körper, deren Molecularformel resp. $C_3H_8O_2$ und $C_4H_{10}O_3$ ist, bilden die ersten Glieder zweier Reihen homologer Körper, die den Aethern verwandt sind. Ihre Constitution wird gewöhnlich durch die Formeln $CH_2(OCH_3)_2$ und $CH(OCH_3)_3$ angedeutet; sie können folglich als Dimethyläther, $CH_3 . OCH_3$, in welchem resp. ein oder zwei Atome Wasserstoff durch ein oder zwei Partikeln ($OCH_3$) ersetzt sind, aufgefasst werden. Die Bildungswärme dieser drei Körper ist:

| | | Unterschied |
|---|---|---|
| $CH_3(OCH_3)$ | 124950$^c$ | |
| | | 76110$^c$ |
| $CH_2(OCH_3)_2$ | 201060 | |
| | | 79730 |
| $CH(OCH_3)_3$ | 280790 | |

Der Unterschied zweier um $OCH_3$ von einander abweichender Glieder der Gruppe ist nicht ganz constant und gleichzeitig beträchtlich höher, als man nach den für die Aether geltenden Werthe erwarten könnte. Die Stellvertretung eines Atoms Wasserstoff durch die Atomgruppe $OCH_3$ sollte nämlich einen Unterschied in der Bildungswärme von etwa 63030$^c$ hervorbringen, und thatsächlich ist auch der Unterschied zwischen derjenigen des Methans, $CH_4$, und Dimethyläthers, $CH_3(OCH_3)$, 65400$^c$, aber die Unterschiede zwischen den nächsten Gliedern sind 76110 und 79730$^c$, gehen also weit über diese Grösse hinaus.

Die beiden Körper $C_3H_8O_2$ und $C_4H_{10}O_3$ entsprechen in ihrer Zusammensetzung den beiden Aethern, Methyläthyläther und Diäthyläther, von welchen sie sich nur um resp. ein und zwei Atome Sauerstoff unterscheiden; eine Vergleichung der Bildungswärme der vier Körper

| | | | |
|---|---|---|---|
| Methylal | $C_3H_8O_2$ | 201060$^c$ | 1 . 29500$_c$ |
| Methyläthyläther | $C_3H_8O$ | 171560 | |
| Orthoameisensäuremethyläther | $C_4H_{10}O_3$ | 280790 | 2 . 29920 |
| Diäthyläther | $C_4H_{10}O$ | 220950 | |

zeigt, dass die Bildungswärme durch die Aufnahme eines Atoms Sauerstoff um 29500—29920$^c$ erhöht wird. Nun fällt aber dieser Werth mit demjenigen zusammen, den wir oben

S. 289 für die Bildung eines Alkohols aus dem entsprechenden Kohlenwasserstoff fanden; so ist der Unterschied Methylalkohol und Methan, Aethylalkohol und Aethan, Propylalkohol und Propan resp. 29410, 29620 und 30290$^c$, und es wäre deshalb möglicher Weise die Funktion des aufgenommenen Sauerstoffatoms eine ähnliche wie diejenige des Sauerstoffs im Alkohol, und würden die Acetale als oxydirte Aether zu betrachten sein.

Eine Vergleichung der Siedepunkte der Acetale und der Aether scheint auch für eine nahe Verwandtschaft der beiden Gruppen von Verbindungen zu reden; so ist der Siedepunkt für

| | | | |
|---|---|---|---|
| Methyläthyläther | $C_3H_8O$ | 11° | 31° |
| Methylal | $C_3H_8O_2$ | 42 | |
| Diäthyläther | $C_4H_{10}O$ | 35 | 29,4 |
| Aethylidendimethyläther[1] | $C_4H_{10}O_2$ | 64,4 | |
| Methylpropyläther | $C_4H_{10}O$ | 49—52 | 31—38 |
| Aethylidenäthyläther | $C_4H_{10}O_2$ | 80—90 | |
| Aethylisopropyläther | $C_5H_{12}O$ | 54 | 31. |
| Aethylidenmethyläthyläther | $C_5H_{12}O_2$ | 85 | |

Freilich sind die Acetale weit beständiger gegen Natrium als die Alkohole, deren Hydroxylgruppe leicht zersetzt wird; aber die besprochenen Analogien machen es doch wahrscheinlich, dass der Sauerstoff der ersteren theilweise als Hydroxyl zugegen ist. —

## 5. Aldehyde, Ketone, Säuren, Säureanhydride.

a. Aldehyde und primäre Alkohole. Meine Untersuchung umfasst drei Aldehyde; eine Vergleichung der Bildungswärme derselben (vgl. Tab. 20) mit derjenigen der entsprechenden Alkohole zeigt, dass jene kleiner als diese ist, und dass ein constanter Unterschied in der Bildungswärme der beiden Gruppen stattfindet, wie aus der S. 300 folgenden Zusammenstellung der experimentellen Werthe für *p* hervorgeht.

[1]) Die Namen und Siedepunkte sind **Beilstein's** Handbuch d. org. Chemie entlehnt.

Tabelle 20.

**Aldehyde, Ketone, Säuren, Säureanhydride.**

| Name | Molecularformel $C_a H_b O_u$ | Bildungswärme bei constantem Volumen $p$ | $P = p + ad$ | $m.r + nv_1$ | $P - mr - nv_1$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Acetaldehyd | $CH_3.COH$ | 47870° | 124630° | $3r + v_1 = 59200°$ | $COH = 65430°$ |
| Propionaldehyd | $C_2H_5.COH$ | 53790 | 168930 | $5r + 2v_1 = 103400$ | 65530 |
| Isobutyraldehyd | $C_3H_7.COH$ | 59310 | 212830 | $7r + 3v_1 = 147600$ | 65230 |
| Dimethylketon | $CH_3.CO.CH_3$ | 57260 | 172400 | $6r + 2v_1 = 118400$ | $CO = 54000$ |
| Methylpropylketon | $CH_3.CO.C_3H_7$ | 69400 | 261300 | $10r + 4v_1 = 206800$ | 54500 |
| Ameisensäure | $H.COOH$ | 95350 | 133730 | $r = 15000$ | $CO.OH = 118730$ |
| Essigsäure | $CH_3.COOH$ | 104130 | 180890 | $3r + v_1 = 59200$ | 121690 |
| Propionsäure | $C_2H_5.COOH$ | 107710 | 222850 | $5r + 2v_1 = 103400$ | 119450 |
| Essigsäureanhydrid | $\begin{matrix} CH_3.CO \\ CH_3.CO \end{matrix} O$ | 130820 | 284340 | $6r + 2v_1 = 118400$ | $\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} O = 165940$ |

$d = 38380°$; $v_1 = 14200°$; $r = 15000°$

| | -alkohol | -aldehyd | Unterschied |
|---|---|---|---|
| Aethyl- | 57020$^c$ | 47870$^c$ | 9150$^c$ |
| Propyl- | 63660 | 53790 | 9870 |
| Isobutyl- | 68540 | 59310 | 9230 |

Selbstverständlich giebt eine Vergleichung der Werthe $P$ dieselben Unterschiede. Der mittlere Unterschied beträgt 9400$^c$. Aus der Constanz derselben folgt, dass die für die Alkohole abgeleiteten Werthe auch auf die Aldehyde Anwendung finden werden, und dass man auch hier

$$r = 15000^c$$
$$v_1 = 14200$$

setzen kann.

Die Aldehyde $C_a H_{2a} O$ enthalten wie die Alkohole $C_a H_{2a+2} O$ eine Atomgruppe COH, deren Constitution wir vorläufig unberührt lassen wollen; die Wärmetönung, welche derselben entspricht und die wir mit $q$ bezeichnen werden, folgt aus der Formel

$$(a-1)\,v_1 + (2a-1)\,r + q = P, \quad \ldots \ldots \ldots (50)$$

wo $P$ wie gewöhnlich gleich $p + a \,.\, 38380^c$ wird. Man findet dann aus der Formel 50 und den gewöhnlichen Constanten

| | | |
|---|---|---|
| für | Acetaldehyd | $q = 65430^c$ |
| | Propionaldehyd | $q = 65530$ |
| | Isobutyraldehyd | $q = 65230$, |

d. h. völlig übereinstimmende Werthe, mit einem Mittelwerthe von 65400$^c$; diese Zahl drückt folglich die Wärmemenge aus, welche der Aufnahme des Sauerstoff- und Wasserstoffatoms der Atomgruppe COH entspricht. Der auf die Atomgruppe COH fallende Antheil der Bildungswärme wird also für die Aldehyde beträchtlich grösser als für die Alkohole, woraus hervorgeht, dass die Funktion der Atome COH in den beiden Gruppen von Verbindungen nicht dieselbe sein kann.

b. Ketone und secundäre Alkohole stehen bekanntlich in einem ähnlichen Verhältnisse zu einander wie Aldehyde und primäre Alkohole, und so haben denn auch die Alkohole eine

grössere Bildungswärme als die entsprechenden Ketone, jedoch wird der Unterschied hier grösser als zwischen einem primären Alkohol und seinem Aldehyd. Man findet für

$$\left.\begin{array}{ll}\text{Isopropylalkohol} & p = 68970^c \\ \text{Dimethylketon} & p = 57260\end{array}\right\}\ \text{Unterschied } 11710^c.$$

Dem Methylpropylketon entspricht Methylpropylcarbinol; diesen Alkohol habe ich nicht untersucht, wohl aber den mit ihm isomeren Dimethyläthylcarbinol, der als tertiärer Alkohol angesehen wird; bezüglich seiner Bildungswärme schliesst dieser sich, wie wir oben gesehen haben, ganz dem Isopropylalkohol an, und so wird denn auch der Unterschied zwischen der Bildungswärme desselben und der des Methylpropylketons gleich dem zwischen Isopropylalkohol und Aceton; man hat nämlich für

$$\left.\begin{array}{ll}\text{Dimethyläthylcarbinol} & p = 81320^c \\ \text{Methylpropylketon} & p = 69400\end{array}\right\}\ \text{Unterschied } 11920^c$$

also ganz mit dem oben gefundenen Unterschied $11710^c$ übereinstimmend. Die für die Alkohole angegebenen Constanten der Bildungswärme müssen folglich auch auf diejenige der Ketone anwendbar sein.

Das Molecül der Ketone enthält nicht die Atomgruppe COH wie das der Aldehyde, sondern die Gruppe CO, und die Bildungswärme wird dann für das Keton, $C_\alpha H_{2\alpha+1} . CO . C_\beta H_{2\beta+1}$ oder $C_a H_{2a} O$,

$$P = p + a . d = (a - 1) v_1 + 2 a . r + s, \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (51)$$

wenn $s$ die Wärmetönung der Bindung des Sauerstoffs der Atomgruppe CO bezeichnet. Die Formel giebt dann mit Benutzung derselben Werthe für $v_1$ und $r$ wie oben

für Dimethylketon $s = 54000^c$
für Methylpropylketon $s = 54500$;

der Mittelwerth $54250^c$ wird die Wärmetönung für die Bindung des Sauerstoffs der Atomgruppe CO des Ketons.

Eine Vergleichung der Formeln 50 und 51 zeigt, dass die Ketone eine um

$$r + s - q = 15000^c + 54250^c - 65400^c = 3850^c$$

höhere Bildungswärme als die ihnen isomeren Aldehyde besitzen, und die experimentellen Resultate weisen denn auch zwischen Aceton und Propionaldehyd einen Unterschied von $3470^c$ nach.

Für den mit Propionaldehyd und Aceton isomeren Allylalkohol ist die Bildungswärme noch um $24000^c$ kleiner, und so zeigt denn die Bildungswärme der drei Verbindungen mit der gemeinschaftlichen Molecularformel $C_3H_6O$

| | |
|---|---|
| Aceton | $57260^c$ |
| Propionaldehyd | 53790 |
| Allylalkohol | 29750, |

den grossen Einfluss, welche die verschiedene Lagerung des Sauerstoffatoms im Molecül auf die Bildungswärme ausüben kann.

c. Säuren. Nur drei, der Paraffingruppe angehörenden Säuren, Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure, habe ich calorimetrisch untersucht. Eine Vergleichung der Bildungswärme derselben und der entsprechenden Alkohole ist in der folgenden Tabelle enthalten

| | | |
|---|---|---|
| Ameisensäure | $p =$ $95350^c$ | $44770^c$ |
| Methylalkohol | 50580 | |
| Essigsäure | 104130 | $47110^c$ |
| Aethylalkohol | 57020 | |
| Propionsäure | 107710 | $44050^c$. |
| Propylalkohol | 63660 | |

Den Unterschied zwischen der Bildungswärme der Säure und des Alkohols kann man wohl als angenähert constant annehmen; der Mittelwerth beträgt $45310^c$. Man wird folglich auch für die Säuren dieselben Constanten der Bildungswärme wie für die vorhergehenden Verbindungen vorfinden.

Ist die rationelle Molecularformel der Säure $C_{a-1}H_{2a-1}.CO_2H$, so wird die Bildungswärme

$$P = p + a\,d = (a-1)\,v_1 + (2\,a-1)\,r + t, \quad . \; . \; . \; (52)$$

wo $t$ die Bindungswärme der Atomgruppe $CO_2H$ bezeichnet. Werden nun wie oben für $v_1$ und $r$ die Werthe 14200[c] und 5000[c] eingesetzt, so wird (vgl. Tabelle 20) für

Ameisensäure $t = 118730^c$
Essigsäure $t = 121690$
Propionsäure $t = 119450$;

er Mittelwerth wird 119960[c], und giebt folglich die Bildungswärme der Carboxylgruppe $CO_2H$.

d. Constitution der Aldehyde. Die calorischen Constanten der Aldehyde, Ketone und Säuren, deren Grösse wir oben aus den experimentellen Daten abgeleitet haben, stehen in einer engen Beziehung zu einander. Wir fanden für die Aldehyde, dass die Bildung der Atomgruppe COH eine Wärmeentwicklung von 65400[c] hervorbringt; ferner, dass die Bildung der Atomgruppe CO der Ketone einer Wärmeentwicklung von 54250[c] entspricht, und schliesslich fanden wir für die Carboxylgruppe $CO_2H$ der Säuren 119960[c]. Nun ist aber

$$65400^c + 54250^c = 119650^c$$

d. h. die Bildung der Atomgruppe COH der Aldehyde und des Carbonyls CO der Ketone geben zusammen genau dieselbe Wärmemenge wie diejenige des Carboxyls $CO_2H$ der Säuren.

In der Carboxylgruppe der Säuren ist, der allgemeinen Annahme gemäss, das Kohlenstoffatom theils an Sauerstoff theils an Hydroxyl gebunden, so dass dieselbe in der Formel O=C OH als einwerthiges Radikal ihren Ausdruck findet; ferner darf man wohl annehmen, dass der Sauerstoff der Ketone als Carbonyl d. h. als C=O zugegen ist; und so kann denn die Atomgruppe COH der Aldehyde nicht als O C H aufgefasst werden, sondern als die trivalente Gruppe -COH. Die Aldehyde werden folglich ungesättigte Verbindungen von der Formel $R$.COH.

e. Calorische Constanten. Für die drei Gruppen von Verbindungen erhalten wir nach dem Entwickelten nur zwei neue Constanten

für Aldehyde und Säuren $\equiv$COH = 65400$^c$
für Ketone und Säuren =CO = 54250,

denn die Summe der beiden Werthe 119650$^c$ wird dann die Bildungswärme des Carboxyls (gefunden 119960$^c$).

Die Bildungswärme der Verbindungen kann demnach durch folgende Formeln ausgedrückt werden:

$$\left.\begin{array}{l}\text{Aldehyde}\\ C_a H_{2a} O\end{array}\right\} \begin{array}{l} p = (a-1)\,14200^c + (2a-1)\,15000^c + 65400^c \\ \qquad - a \,.\, 38380^c \end{array} \quad \ldots (53)$$

$$\left.\begin{array}{l}\text{Ketone}\\ C_a H_{2a} O\end{array}\right\} \begin{array}{l} p = (a-1)\,14200^c + 2a \,.\, 15000^c + 54250^c \\ \qquad - a \,.\, 38380^c \end{array} \quad \ldots (54)$$

$$\left.\begin{array}{l}\text{Säuren}\\ C_a H_{2a} O_2\end{array}\right\} \begin{array}{l} p = (a-1)\,14200^c + (2a-1)\,15000 + 119650^c \\ \qquad - a \,.\, 38380 \end{array} \quad \ldots (55)$$

Diese Formeln geben die Bildungswärme für den gasförmigen Zustand und für constantes Volumen; wird dieselbe für Aldehyde und Ketone um $(2a-1)\,290^c$, für die Säuren um $a.580^c$ vermehrt, so folgt diejenige bei constantem Druck.

f. Verbrennungswärme hochsiedender fetter Säuren. Wenn von der Verbrennungswärme der Bestandtheile der Säure, $a\,(C,O^2) + a\,(H^2,O)$, die Bildungswärme derselben bei constantem Druck abgezogen wird, so folgt die Verbrennungswärme der Säure. Soll dieselbe für einen anderen Zustand als den gasförmigen ausgedrückt werden, so muss sie jedoch um $L$ oder die Wärmemenge, welche erforderlich ist um die Säure in den dampfförmigen Zustand bei 18$^0$ zu überführen, vermindert werden. So wird denn allgemein nach Formel 55

$$f.\,C_a H_{2a} O_2 = a \,.\, 158920^c - 90450^c - L.$$

Auf die Gewichtseinheit berechnet wird derselbe

$$u = \frac{1}{14a+32} f.\,C_a H_{2a} O_2 = 11350^c - \frac{32400^c}{a+2{,}286} - \frac{L}{14a+32} \quad \ldots (56)$$

Für Stearinsäure ist $a$ gleich 18, und so wird dann nach der Formel

$$u = 9750^c - 0{,}0035\, L,$$

während Favre und Silbermann für die krystallisirte Säure eine Verbrennungswärme von 9716$^c$ gefunden haben, was wohl ganz mit der berechneten übereinstimmen würde, wenn man

für $L$ die unbekannte Verdampfungswärme einführen könnte. Beachtenswerth ist die Uebereinstimmung um so mehr, da die Constanten aus den Werthen für die Säuren mit ein bis drei Atomen Kohlenstoff berechnet sind, während die Stearinsäure 18 Atome enthält.

g. Essigsäureanhydrid. Die rationelle Molecularformel des Essigsäureanhydrids ist der allgemeinen Anschauung zufolge $CH_3.CO.O.CO.CH_3$; das Molecül enthält alsdann sechs an Kohlenstoff gebundene Wasserstoffatome, zwei Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen und ferner drei an Kohlenstoffatome gebundene Atome Sauerstoff, welche der Formel

$$O:\underset{|}{C}-O-\underset{|}{C}:O$$

entsprechend gelagert gedacht werden. Wenn wir nun die Bildungswärme dieser Atomgruppe mit $x$ bezeichnen, so wird diejenige des Essigsäureanhydrids

$$P = 6r + 2v_1 + x;$$

setzen wir ferner für $r$ und $v_1$ dieselben Constanten wie oben und für $P$ den experimentell gefnndenen Werth 284340$^c$ (vgl. Tabelle 20), so folgt

$$x = 165940^c$$

als Bildungswärme der Atomgruppe $O=\underset{|}{C}-O-\underset{|}{C}=O$. Nun ist aber

$$165940^c = 3.55310^c,$$

und so wird dann die Wärmemenge, welche der Bindung der drei Sauerstoffatome des Anhydrids entspricht, sehr nahe drei mal so gross als diejenige, welche wir oben für das doppelt gebundene Sauerstoffatom der Ketone und der Säuren fanden d. h. 54250$^c$. Die Atomgruppen C=O und C—O—C des Anhydrids, welche beide ein durch zwei Bindungen an Kohlenstoff gebundenes Sauerstoffatom enthalten, entsprechen folglich gleich grosser Wärmemenge.

---

## 6. Zusammengesetzte Aether.

a. Kohlensäure-Aether. Zwei Glieder dieser Gruppe, nämlich das Dimethyl- und das Diäthylcarbonat, habe ich

calorimetrisch untersucht, und die Resultate sind in den Tabellen 9 und 21 eingereiht. Die Constitution derselben wird durch die Formel

$$R.O.CO.O.R$$

ausgedrückt, wo $R$ ein Alkoholradical bezeichnet, z. B. $H_3C-O-CO-O-CH_3$. Das Molecül umfasst demnach keine anderen Atomgruppen als die schon besprochenen, nämlich ausser derjenigen der Alkoholradicale nur die beiden Gruppen CO und COC, deren Bildungswärme schon aus der Untersuchung über die Ketone und das Essigsäureanhydrid hervorgegangen sind, und für welche die fast gleich grossen Werthe 55310 und 54250$^c$ gefunden wurden. Aus der Bildungswärme der beiden Kohlensäureäther ergiebt sich nun in bekannter Weise und mit Benutzung der oft besprochenen Constanten für $v$ und $r$, 14200 und 15000$^c$, die Bildungswärme der Atomgruppe C—O—CO—O—C und zwar

aus Dimethylcarbonat 161500$^c$
Diäthylcarbonat 162810;

deren Mittelwerth 162155$^c$ wird. Nun ist aber

$$162155^c = 3 . 54052^c,$$

und man findet also, dass die Bindung jedes der drei Atome Sauerstoff einer Wärmeentwicklung von 54052$^c$ entspricht, d. h. fast demselben Werth, wie der aus den vorhergehenden Verbindungen abgeleitete. Aus der Bildungswärme des Essigsäureanhydrids wurde für die Atomgruppe

$$O{=}C{-}O{-}C{=}O \quad 165940^c$$

als Bildungswärme derselben gefunden; soeben gab die Untersuchung über die beiden Kohlensäureäther, dass die Atomgruppe

$$\begin{array}{c} C-O-\underset{\overset{\|}{O}}{C}-O-C \quad 162155^c \end{array}$$

entspricht, und man kann also hier, wie vorher, den Schluss ziehen, dass in den besprochenen Verbindungen die doppelte Bindung eines Sauerstoffatoms an ein oder zwei Kohlenstoffatome fast die gleiche Wärmemenge erzeugt.

b. Aether der Fettsäuren. Die aus einbasischen Alko-
olen und einbasischen Säuren der Paraffingruppe gebildeten
ether enthalten nur zwei Atome Sauerstoff, und zwar das eine
ls CO, das andere als COC gebunden. Nach dem übereinstimmen-
en Verhalten der in diesem und dem vorhergehenden Abschnitte
esprochenen Verbindungen war es wahrscheinlich, dass auch
ie Bildungswärme der Aether der Fettsäuren dieselben Con-
tanten wie die jener Verbindungen besitzt. Die ersten fünf
er in der Tabelle 21 angeführten Aether dieser Gruppe be-
tätigen diese Annahme; d. h. wenn von der Bildungswärme
erselben der auf die Kohlenstoff- und Wasserstoffatome fal-
ende Antheil abgezogen wird, so folgen für den Einfluss der
tomgruppe O=C—O—C fast gleich grosse Werthe, 105030
is 106060$^c$, durchschnittlich 105480$^c$, also für jedes Sauer-
toffatom 52740$^c$, welcher Werth wohl etwas niedriger als die
orher gefundenen 54050, 54250 und 55310$^c$ ist, aber doch
eine gleiche Funktion des Sauerstoffs erkennen lässt.

Während die sieben erstern Aetherarten der Tabelle 21
sich bezüglich ihrer Bildungswärme vollständig den vorher-
gehenden Gruppen von Verbindungen, den Kohlenwasserstoffen,
Alkoholen, Ketonen, Aldehyden und Säuren anschliessen, zeigen
die vier letzten Verbindungen der Tabelle beträchtlichere Ab-
weichungen. Bei der grossen Uebereinstimmung der übrigen
Aetherarten ist es nicht wahrscheinlich, dass für die letztgenannten
vier Verbindungen besondere Verhältnisse sich geltend machen
sollten; wahrscheinlicher ist die Ursache der Abweichungen in
einem Unterschied zwischen dem untersuchten und dem ver-
meintlich vorliegenden Körper zu suchen, und dieser Unter-
schied konnte dann entweder darin bestehen, dass der unter-
suchte Körper nicht rein dargestellt war, oder dass eine iso-
mere Modification desselben untersucht wurde.

c. Aethylacetat. Um über diesen Punkt entscheiden zu
können, habe ich meine besondere Aufmerksamkeit auf das
Aethylacetat gerichtet, theils weil es die grösste Abweichung
zeigte, theils aber auch, weil das Material für die Darstellung
leicht in grossen Mengen und sehr rein zu erhalten ist.

Indem ich auf die Specialuntersuchung über das Aethyl-
acetat (S. 205) hinweise, will ich hier noch einige Worte hinzu-

## Zusammengesetzte Aether.

| Name | Molecularformel $C_a H_b O_u$ | Bildungswärme bei constantem Volumen $p$ | $P = p + ad$ | $mr + nv_1$ | $P - mr - nv$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Dimethylcarbonat | $(CH_3)_2CO_3$ | 136360[c] | 251500[c] | $6r = 90000^c$ | 161500[c] |
| Diäthylcarbonat | $(C_2H_5)_2CO_3$ | 149310 | 341210 | $10r + 2v_1 = 178400$ | 162810 |
| Methylformiat | $CH_3.O.CO.H$ | 88270 | 165030 | $4r = 60000$ | 105030 |
| Methylacetat | $CH_3.O.CO.CH_3$ | 94980 | 210120 | $6r + v_1 = 104200$ | 105920 |
| Aethylformiat | $C_2H_5.O.CO.H$ | 94160 | 209300 | $6r + v_1 = 104200$ | 105100 |
| Propylformiat | $C_3H_7.O.CO.H$ | 100160 | 253680 | $8r + 2v_1 = 148400$ | 105280 |
| Methylisobutyrat | $CH_3.O.CO.C_3H_7$ | 106760 | 298660 | $10r + 3v_1 = 192600$ | 106060 |
| Aethylacetat | $C_2H_5.O.CO.CH_3$ | 112390 | 265910 | $8r + 2v_1 = 148400$ | 117510 |
| Methylpropionat | $CH_3.O.CO.C_2H_5$ | 105010 | 258530 | $8r + 2v_1 = 148400$ | 110130 |
| Isobutylformiat | $C_4H_9.O.CO.H$ | 103800 | 295700 | $10r + 3v_1 = 192600$ | 103100 |
| Allylformiat | $C_3H_5.O.CO.H$ | 63280 | 216800 | $6r + 2v_1 = 118400$ | 98400 |

$a = 38380^c \quad v_1 = 14200^c \quad r = 15000^c$

en. Da meine ersten Untersuchungen über Aethylacetat
r verschiedene Resultate bezüglich der Verbrennungswärme
aben und zwar so, dass dieselbe kleiner wurde, je höher
Siedepunkt des untersuchten Körpers, so versuchte ich durch
derholte systematische Fractionirung einer grösseren Menge
reinstes Aethylacetat angegebenes Fabrikat ein Product von
ız constantem Siedepunkt zu erreichen; der bei weitem
sste Theil siedete bei 76,9° (corr.), während Geuther (Arch.
Pharm. **166,** 100) den Siedepunkt 72,8° für durch Destilla-
ı über Natrium gereinigtes Aethylacetat angegeben hat.

Einen solchen Körper habe ich nicht erhalten können; das
gestellte Product siedete wohl bei etwa 73°, liess sich aber
ch Fraktionirung spalten, wodurch der Siedepunkt auf etwa
hinaufging; unter den abgetrennten Körpern war Diäthyl-
er. Ferner stellte ich Aethylacetat aus absolutem Alkohol
l krystallisirter Essigsäure ohne Destillation dar (vgl. S. 206),
s rectificirte Produkt zeigte den Siedepunkt 77,5° (corr.) bei
2,5 Mm. Druck. Schliesslich wurde Aethylacetat aus Aethyl-
lid und Silberacetat dargestellt; das Product siedete schon
ch einmaliger Rectification bei 77,4° (corr.) und 754,8 Mm.
uck. Es darf nach diesen Untersuchungen wohl als erwiesen
trachtet werden, dass der Siedepunkt zu 77,4—77,5° gesetzt
rden muss, und dass Aethylacetat mit niedrigerem Siedepunkt
igemischte Verbindungen enthält. Die Verbrennungswärme
r nach den beiden letzten Methoden dargestellten Producte
ır für Dampf beim Siedepunkt der Verbindung resp. 548080
ıd 549250$^c$, während das erstgenannte, durch Fraktionirung er-
ıltene, welches einen um einen halben Grad niedrigeren Siede-
ınkt hatte, eine um 2300$^c$ höhere Verbrennungswärme zeigte.

Hiernach dar fman wohl annehmen, dass das bei 77,4° con-
ant siedende Produkt eine bestimmte chemische Verbindung
t; die Verbrennungswärme desselben ist aber um etwa 12000$^c$
iedriger als sie nach derjenigen der besprochenen analogen
etherarten, z. B. des mit demselben isomeren Propylformiats
ein sollte. Man ist daher wohl zu dem Schluss berechtigt, dass
lie als Aethylacetat angenommene Verbindung eine andere Atom-
ruppirung enthält als die theoretisch angegebene $C_2H_5 . O . C_2H_3O$.
Das Acetat bildet sich bekanntlich aus dem Alkohol und der

Säure unter Abtrennung von Wasser, welches der allgemeinen Theorie zufolge aus den beiden Hydroxylgruppen gebildet wird, indem wahrscheinlich die Hydroxylgruppe des Alkohols und der Wasserstoff derjenigen der Säure austreten:

$$C_2H_3O.O.\boxed{H+HO}C_2H_5.$$

Einer solchen Verbindung würde eine Bildungswärme ($P$) von 253880$^c$ entsprechen, d. h. 12030$^c$ weniger als die experimentell gefundene, welcher Unterschied über zwei Procent der Verbrennungswärme ausmacht.

Die Reaction liesse sich aber auch in der Art erklären, dass ein an Kohlenstoff gebundenes Wasserstoffatom mit der einen Hydroxylgruppe Wasser bildete, so dass die entstandene Verbindung eine Hydroxylgruppe enthielte und durch die Formel

$$H_3C-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}H-\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}-CH_3$$

ihren Ausdruck finden könnte. Wenn die Bildungswärme einer solchen Combination mit Hülfe derselben Constanten wie vorher berechnet wird, d. h. für CO und COH die für die Säuren, Aldehyde und Ketone gefundenen Werthe benutzt werden, so findet man

$$7r+3v_1+54250^c+65400^c=267250^c,$$

welcher Werth nur um 1340$^c$ oder um $^1/_4$ Procent der Verbrennungswärme von dem experimentell gefundenen Werthe 265910$^c$ abweicht. Es ist folglich wahrscheinlich, dass eine solche Isomerie stattfinden kann, worüber fernere vergleichende Untersuchungen über die zusammengesetzten Aether entscheiden mögen.

Für die drei übrigen zusammengesetzten Aether sind die Abweichungen geringer; diejenige des Allylformiats ist nicht befremdend, denn die Allylverbindungen und die aus den Paraffinen abgeleiteten Verbindungen zeigen oft ein etwas ungleiches Verhalten; für die beiden anderen Verbindungen, Methylpropionat und Isobutylformiat mag die Ursache der Abweichung vorläufig unaufgeklärt bleiben.

---

## Bildungswärme des Stickstoffmolecüls, der Stickstoffoxyde und des Sauerstoffmolecüls.

a. Bildungswärme des Stickstoffmolecüls. Wir
ben oben Seite 259 ff. nachgewiesen, dass eine beträchtliche
irmemenge nöthig ist, um Kohlenstoffatome aus dem Mole-
l des amorphen Kohlenstoffs abzuspalten, und zwar dass die-
be 38380$^c$ für jedes isolirte Atom ausmacht. Ferner haben wir
sehen, dass die Kohlenstoffatome gasförmiger Verbindungen
h gegenseitig mit einer Kraft binden, die eine Wärmeent-
cklung von 14200$^c$ für die Bindung zweier Kohlenstoffatome
cht überschreitet; dass aber ein solches Atom bis vier an-
re Atome mit derselben Kraft zu binden vermag. Die Spal-
ig eines normalen gasförmigen, zwei Atome enthaltenden
hlenstoffmolecüls würde demnach nur eine Wärmemenge von
200$^c$ erfordern, weil alsdann nur eine Bindung für jedes
ompaar eintritt. Die beobachtete grössere Spaltungswärme
s amorphen Kohlenstoffs ist dann dadurch zu erklären, dass
s Molecül desselben eine grössere Zahl von Atomen enthält,
d dass jedes Atom mehrere Atome bindet. Umfasst das
lecül fünf oder mehre Atome, so kann jedes Kohlenstoff
m von vier anderen gebunden werden; wenn dieser Fall
tritt, so würde die Zahl der Bindungen das Doppelte der
hl der Atome erreichen und folglich die Bindungswärme
400$^c$ für jedes Atom betragen. Der Unterschied zwischen
380$^c$ und 28400$^c$ oder 9980$^c$ würde alsdann die zur Vergasung
s Atoms erforderliche Wärmemenge darstellen.

Nun verhalten sich wahrscheinlich andere mehrwerthige
ome in ähnlicher Weise wie die Kohlenstoffatome, so dass
wohl mehrere gleichnamige Atome mit derselben Kraft zu
nden vermögen, dass aber zwei gleichnamige mehrwerthige
ome sich nicht mit grösserer Kraft als diejenige der so-
nannten einfachen Bindung vereinigen können. Da nun das
ickstoffmolecül nur zwei Atome enthält und jedes Atom folg-
h nur auf ein anderes reagiren kann, so muss die der Bin-
ng entsprechende Wärmemenge dieselbe werden, als wenn
e beiden Atome mit einfacher Bindung verknüpft wären.

Insofern man annehmen dürfte, dass die Stickstoffatome des nicht dissociirten Molecüls der Untersalpetersäure, $N_2O_4$, durch einfache Bindung verknüpft sind, und dass die Verbindung durch die Formel

$$\begin{matrix}O\\|\\O\end{matrix}\!>N-N<\!\begin{matrix}O\\|\\O\end{matrix} \quad \text{oder} \quad \begin{matrix}O-N-O\\| \quad\; | \quad\; |\\O-N-O\end{matrix}$$

darstellbar wäre, so würde die Spaltung eines solchen Molecüls in zwei Molecüle $NO_2$ für beide Fälle eine Wärmemenge erfordern, die der einfachen Bindung der beiden Stickstoffatome gleich ist; folglich würde die Spaltungswärme eines Stickstoffmolecüls der Dissociationswärme eines Molecüls gasförmiger Untersalpetersäure, $N_2O_4$, gleich werden.

Nach den Untersuchungen von Berthelot und Ogier (Ann. Chim. Phys. (5) XXX, 397) beträgt nun die zur Dissociation eines Molecüls Untersalpetersäuredampf zwischen 27° und 198° nöthige Wärmemenge 10608$^c$; da aber bei der Temperatur von 27° schon etwa 20 Procent des Dampfes zersetzt sind, so würde zur Spaltung eines nicht dissociirten Molecüls eine Wärmemenge von 13250$^c$ erforderlich sein. Ferner hat L. Boltzmann in seiner Abhandlung „Ueber das Arbeitsquantum, welches bei chemischen Verbindungen gewonnen werden kann" (Wiedemann's Annalen (2) XXII, 71) für die Spaltung des Molecüls $N_2O_4$ in zwei Molecüle $NO_2$ eine Wärmemenge von 144$^c$ pro Gramm des Körpers oder 13920$^c$ für das Molecül berechnet. Die Uebereinstimmung dieses Werthes mit dem oben besprochenen ist sehr befriedigend, und man darf wohl annehmen, dass der Mittelwerth 13585$^c$ oder abgerundet 13600$^c$ sich nicht sehr von dem gesuchten Werth entfernt.

Nach dem oben Entwickelten sollte nun dieser Werth diejenige Wärmemenge sein, welche durch die Bindung zweier Stickstoffatome entwickelt wird, also auch die Bildungswärme des Stickstoffmolecüls angeben. Jedoch ist zu erinnern, dass durch die Spaltung des Untersalpetersäuremolecüls zwei Molecüle Stickstoffdioxyd entstehen, das Molecularvolumen folglich verdoppelt wird; der auf diese Aenderung fallende Antheil der Spaltungswärme beträgt 580$^c$, und so wird denn die Bindungswärme der Stickstoffatome bei constantem Volumen der Unterschied zwischen 13600$^c$ und 580$^c$, oder

$$n . n = 13020^c.$$

Beachtenswerth ist, dass dieser Werth sich nicht weit von der oft besprochenen Bindungswärme zweier Kohlenstoffatome

$$c . c = 14200^c$$

entfernt, und dass Herr Boltzmann in derselben Abhandlung Seite 72 für die zur gänzlichen Zersetzung eines Jodmolecüls erforderliche Wärmemenge den Werth 28520 ableitet, so dass bei constantem Volumen

$$j . j = 2 . 13970^c$$

wird. Diese drei Werthe nähern sich so sehr einander, dass man ihre Uebereinstimmung kaum als zufällig annehmen darf, und man könnte geneigt sein den Satz aufzustellen: Gleichartige Atome verbinden sich mit einander unter einer Wärmeentwicklung, die ein Multiplum einer constanten Grösse ist.

In der Untersuchung über die Bildungswärme der Verbindungen des Stickstoffs werde ich nun diejenige des Stickstoffmolecüls, sowie die Wärmetönung der einfachen Bindung, gleich $13020^c$ setzen.

b. Bildungswärme der Stickstoffoxyde. Meine experimentellen Untersuchungen über die Bildungswärme der Untersalpetersäure im gasförmigen Zustande bei etwa $18^0$ gaben für das Molecül $N_2O_4$ den Werth $-4010^c$ (vgl. Band II Seite 172—199); derselbe bezieht sich aber auf das bei $18^0$ theilweise dissociirte Molecül. Da die Dissociationswärme der Untersalpetersäure damals noch nicht bekannt war, konnte dieselbe nicht berücksichtigt werden; nach den oben besprochenen Untersuchungen von Berthelot, Ogier und Boltzmann kann aber wahrscheinlich die Dissociationswärme eines Molecüls $N_2O_4$ bei constantem Druck gleich $13600^c$ angenommen werden. Da nun die Dissociation bei der angegebenen Temperatur etwa neun Procent beträgt, so würde die Bildungswärme des nicht dissociirten Molecüls um $\frac{1}{10} . 13600^c$ grösser sein als $-4010^c$, also $-2650^c$ betragen. Dieser Werth gilt aber für constanten Druck der Bestandtheile und der Verbindung; auf constantes Volumen reducirt wird derselbe $-3810^c$, und so wird dann die Bildungswärme der nicht dissociirten Untersalpetersäure, $N_2O_4$, als Gas bei $18^0$

$$(N^2, O^4) = \begin{cases} -2650^c \text{ bei constantem Druck,} \\ -3810 \text{ bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

Die Bildungswärme des Stickstoffoxyds, $NO_2$, d. h. der ganz dissociirten Untersalpetersäure findet man durch die folgende Berechnung. Bei constantem Druck ist die Bildungswärme der Untersalpetersäure $-2650^c$; wird von dieser Grösse die Spaltungswärme der Verbindung $13600^c$ abgezogen, so findet man $-16250^c$ als die Bildungswärme zweier Molecüle Stickstoffdioxyds bei constantem Druck. Die Bildungswärme des Stickstoffdioxyds wird dann

$$(N, O^2) = \begin{cases} -8125^c \text{ bei constantem Druck,} \\ -8415 \text{ bei constantem Volumen.} \end{cases}$$

In den Tabellen, welche meine Untersuchungen über die Bildungswärme der Stickstoffoxyde enthalten, (vgl. Band II Seite 199 und 407), und die vor der Bestimmung der Spaltungswärme der Untersalpetersäure berechnet waren, müssen nach Feststellung derselben einige Zahlenwerthe eine geringe Berichtigung erhalten; auch muss scharf zwischen dem dissociirten und dem nicht dissociirten Molecül unterschieden werden, was damals nicht so genau beobachtet wurde; so wurde z. B. die Bildungswärme der Untersalpetersäure durch $(N, O^2)$ gleich $-2005^c$ anstatt $(N^2, O^4)$ gleich $-4010^c$ angegeben, wodurch leicht eine Verwechslung eintreten kann. Ich gebe deshalb in der folgenden Tabelle die Werthe, welche in den Reactionen einerseits der nicht dissociirten Untersalpetersäure, andererseits des Stickstoffdioxyds benutzt werden müssen.

Tabelle 22.

**Untersalpetersäure und Stickstoffdioxyd.**

| Reaction | Wärme-tönung b. constant. Druck | Anmerkungen |
|---|---|---|
| | Untersalpetersäure | |
| $(N^2, O^4)$ | $-2650^c$ | Bei constant. Volumen $-3810^c$ |
| $(2NO, O^2)$ | $+40500$ | „ „ „ $+39340$ |
| $(N^2O^4, Aq)$ | 14150 | Absorption von nicht dissociirten Untersalpetersäuregas. |

| ction | Wärme-tönung b. con-stant. Druck | Anmerkungen |
|---|---|---|
| O, Aq) | 32470 | Bildung von Salpetersäure aus gasförmigem nicht dissociirtem Untersalpetersäuregas. |
| $O^2$, $H^2$) | 85870 | |
| O, $H^2O$) | 17510 | |
| , $H^2$, Aq) | 100830 | |
| | Stickstoffdioxyd | |
| $O^2$) | — 8125c | Bei constant. Volumen — 8415c |
| ), O) | + 13450 | „ „ „ + 13160 |
| , O, H) | 49735 | Bildung von Salpetersäure aus Stickstoffdioxyd. |
| , H, Aq) | 57215 | |

ıbrigen Grössen der besprochenen Tabelle in Band II und 407 werden von der Dissociation der Untersal- ɜ nicht beeinflusst.

ildungswärme des Sauerstoffmoleculs. Unter ıssetzung, dass das Molecül des Stickstoffdioxyds der

$$N\langle{}^{O}_{O}$$

, und unter der Annahme, dass die Wärmetönung ıng zweier gleichartiger Atome eines Molecüls nicht der einfachen Bindung überschreitet (vgl. Seite 311), Bildungswärme der Stickstoffoxyde einen Weg zur ng der Bildungswärme des Sauerstoffmolecüls. Für ɑstoffatome habe ich dargethan, dass zwei Atome sich stärkerer Kraft verbinden als diejenige, welche der Bindung entspricht, und die eine Wärmeentwicklung )c zur Folge hat. Für Stickstoffatome habe ich unter ochenen Voraussetzung die Bindungswärme der Stick- : gleich 13020c gefunden, und leite nunmehr diejenige stoffatome in derselben Weise ab; eine Vergleichung ngswärme bei constantem Volumen der beiden Oxyde ;toffs führt zum Ziel. Es ist

$$(N, O) = -21575^c = n{:}o - \tfrac{1}{2}n.n - \tfrac{1}{2}o.o$$
$$(N, O^2) = -\ 8415^c = 2n.o - \tfrac{1}{2}n.n;$$

im Stickstoffdioxyd sind nämlich die Sauerstoffatome gegenseitig verbunden, und die der Bindung entsprechende Wärmetönung ist der Voraussetzung zufolge gleich derjenigen der Bindung im Molecül. Nun können wir wohl

$$n:o = 2n.o$$

setzen (ein gleiches Verhalten treffen wir zwischen Kohlenstoff und Stickstoff, vgl. unten Seite 320), und so wird denn der Unterschied

$$(N, O^2) - (N, O) = 13160^c = \tfrac{1}{2} o.o,$$

folglich die Bildungswärme eines Sauerstoffmolecüls, wenn es aus zwei Atomen gebildet wird,

$$o.o = 26320^c.$$

Wir haben jetzt für vier Elemente die Bildungswärme der Molecüle erhalten; freilich beruht die Berechnung auf Voraussetzungen, welche durch künftige Untersuchungen möglicherweise als unhaltbare erklärt werden, aber die erreichten Resultate zeigen eine Erscheinung, auf welche die Aufmerksamkeit sich richten muss. Wir fanden nämlich

$$\begin{aligned} c.c &= 14200^c \\ n.n &= 13020 \\ j.j &= 2.13970 \\ o.o &= 2.13160, \end{aligned}$$

und diese Werthe deuten unverkennbar darauf hin, dass die Wärmeentwicklungen für die Bindung gleichartiger Atome der gasförmigen Elemente Multipla einer gemeinschaftlichen Constante sind.

Vorausgesetzt, dass die hier berechnete Bildungswärme des Stickstoff- und des Sauerstoffmolecüls als gültig angenommen werden kann, folgt die Wärmetönung der Bindung zwischen Stickstoff- und Sauerstoffatomen aus der oben angegebenen Bildungswärme der Stickstoffoxyde; z. B.

$$(N, O^2) = -8415^c = 2n.o - 6510^c,$$

woraus dann

$$n.o = -952^c;$$

oder in Worten: die einfache Bindung zwischen Stickstoff- und Sauerstoffatomen entspricht einer Wärmetönung von $-952^c$; d. h. sie ist sehr klein, vielleicht gleich Null zu setzen; denn es ist nicht wahrscheinlich, dass es Atome giebt, die negative Affinität ausüben.

---

## 8. Nitrile und Cyanide.

a. Constitution des Cyanwasserstoffs. Eine Vergleichung der Bildungswärme der beiden untersuchten Nitrile, Acetonitril und Propionitril, mit derjenigen des Cyanwasserstoffs zeigt, dass nur die beiden erstgenannten Körper derselben homologen Gruppe angehören; der Cyanwasserstoff folglich eine von denselben verschiedene Constitution besitzt. Der Unterschied in der Bildungswärme zweier benachbarten Glieder einer homologen Gruppe von Verbindungen ist nach dem schon Entwickelten $2r + v_1$, wenn die Bildungswärme auf isolirte Kohlenstoffatome bezogen wird. Da nun $r$ gleich $15000^c$ und $v_1$ gleich $14200^c$ ist, so wird der Unterschied $44200^c$. In der That zeigt sich nun zwischen Propionitril und Acetonitril ein Unterschied der Bildungswärme ($P$) von

$$104310^c - 60500^c = 43810^c,$$

wodurch folglich die Homologie der beiden Körper bewiesen ist. Dagegen ist der Unterschied der Bildungswärme des Acetonitrils und des Cyanwasserstoffs

$$60500^c - 10900^c = 49600^c,$$

d. h. um $5790^c$ grösser als der erstere; man ist also genöthigt, dem Cyanwasserstoff eine andere Bindung der Atome als bei den Nitrilen beizulegen. Da nun die Nitrile der allgemeinen Annahme zufolge die Atomgruppe $-C\vdots N$ enthalten, so muss man für den Cyanwasserstoff entweder die Molecularformel $HN:C$ wählen oder eine andere Bindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff als die der Nitrile in der Gruppirung $HCN$ annehmen, worüber die folgenden Abschnitte nähere Aufklärung geben werden.

Da die Bildungswärme $P$ des Acetonitrils 60500$^c$ ausmacht und seine Constitution durch die Formel

$$H_3C—C⋮N$$

gegeben wird, so erhält man die Bildungswärme der Atomgruppe C⋮N, wenn von der genannten Zahl

$$3r + v_1 = 59200^c$$

abgezogen wird, und so folgt denn

$$C⋮N = 1300^c.$$

Eine ähnliche Berechnung der Bildungswärme des Propionitrils führt zu einem Werth von 910$^c$ für C⋮N. Der gefundenen Wärmetönung entspricht aber die Reaction von Kohlenstoffatomen auf Stickstoffmolecüle; um dieselbe auf die Reaction zwischen isolirten Atomen zu beziehen, muss sie um diejenige Wärmemenge vermehrt werden, die zur Spaltung der Stickstoffmolecüle verwendet wird, und da hier ein Atom oder ein halbes Molecül Stickstoff zur Bildung der Atomgruppe erfordert wird, so beträgt die betreffende Wärmemenge $\frac{1}{2}$ . 13020$^c$ oder 6510$^c$. Für die Reaction isolirter Kohlenstoff- und Stickstoffatome erhalten wir dann

$$c⋮n = 1300^c + 6510^c = 7810^c,$$

d. h. die Wärmetönung der dreifachen Bindung zwischen dem Stickstoff- und Kohlenstoffatom. Die Bildungswärme $P$ des Cyanwasserstoffs ist 10900$^c$; wird dieselbe um 6510$^c$ vermehrt, so erhält man die Wärmetönung für die Reaction der Atome des Kohlenstoffs und Stickstoffs; der Wasserstoff muss aber wie gewöhnlich als in Molecülen reagirend gedacht werden. Somit wird unter diesen Umständen 17410$^c$ die Bildungswärme eines Molecüls Cyanwasserstoff. Wenn wir nun die Constitution desselben als HCN annehmen und wie gewöhnlich voraussetzen, dass die Bindung von Wasserstoff durch Kohlenstoff für jedes Halbmolecül Wasserstoff 15000$^c$ ausmacht, so folgt

$$H.c.n = 17410^c = 15000^c + c.n.$$

Für die Bindung $cn$ ergiebt sich dann 2410$^c$, während wir oben für die Bildung der Atomgruppe $cn$ der Nitrile den Werth 7810$^c$

nden. Entweder ist also die angenommene Formel des Cyanasserstoffs nicht richtig gewählt, oder es ist auch die Binmg zwischen Kohlenstoff und Stickstoff im Cyanwasserstoff cht diejenige der Nitrile; die Wärmetönung derselben ist nur r dritte Theil derjenigen der Nitrile.

b. Cyan. Die direkt aus der Verbrennungswärme des yans folgende Bildungswärme ($p$) bei constantem Volumen ist -65700°; die Bildung der Verbindung aus amorphem Kohlenoff und Stickstoff ist also von einer starken Wärmeabsorption gleitet; da aber das Cyanmolecül zwei Atome Kohlenstoff thält, so sind 76760° zur Isolirung dieser Atome aus dem norphen Kohlenstoff verwendet worden, und die Bildung ürde folglich +11060° geben, wenn die Verbindung aus ohlenstoffatomen gebildet angenommen würde. Wird nun ich der Stickstoff als Atome zugegen gedacht, so müsste die ildungswärme um fernere 13020°, d. h. um diejenige eines ickstoffmolecüls grösser sein. Man erhält dann für die Bilung des Cyanmolecüls aus isolirten Atomen die Wärmenung 24080°.

Die Constitution des Cyans kann in verschiedener Weise ufgefasst werden, z. B. als N⋮C—C⋮N oder C:N—N:C. Wenn ie erste Formel angenommen wird, so sollte die Bildungsärme durch

$$24080^c = 2nc + cc$$

usgedrückt sein; nun ist aber $cc$ gleich $v_1$ oder 14200°, folgch wird $cn$ gleich 4940°. Aus der Bildungswärme der Nitrile nden wir aber für $c⋮n$ den Werth 7810°, und so kann denn as Cyanmolecül nicht zwei Paar $c⋮n$ enthalten. Würde man agegen die Constitution als N:C:C:N auffassen, so würde 940° der Werth der doppelten Bindung zwischen Kohlenstoffnd Stickstoffatomen werden. Wahrscheinlicher ist wohl die onstitution durch die Formel C:N—N:C zu geben, alsdann ird

$$24080^c = 2n:c + n.n.$$

a $n.n$ nach dem Entwickelten 13020° ist, so wird dann

$$c:n = 5530^c.$$

2. Die Affinität zwischen Kohlenstoff- und Stickstoffatomen ergiebt sich nach dem Entwickelten als ungleich gross, je nach der Art der Bindung; so gab die Untersuchung über

| | | |
|---|---|---|
| Acetonitril | $n \vdots c =$ | 7810$^c$ |
| Propionitril | $n \vdots c =$ | 7420 |
| Cyan | $n : c =$ | 5530 |
| Cyanwasserstoff | $n . c =$ | 2410. |

Sehr wahrscheinlich verhalten sich diese drei Werthe wie 3:2:1, und wird folglich die Wärmetönung der Bindung zwischen Kohlenstoff- und Stickstoffatomen der Anzahl der befriedigten Valenzen proportional; alsdann würde dieselbe durchschnittlich 2600$^c$ mal der Zahl von Bindungen betragen. Nun ist aber die Bindungswärme zweier Stickstoffatome nach den Seite 312 angeführten Arbeiten, einerseits von **Berthelot** und **Ogier**, anderseits von **Boltzmann**, bei constantem Volumen 13020$^c$ und diese Grösse ist das fünffache von 2600$^c$. Sollte in dieser Uebereinstimmung eine Andeutung für die Thatsächlichkeit der Hypothese, dass das Stickstoffatom als fünfwerthig auftreten kann, zu suchen sein? Jedenfalls können wir aber mit Wahrscheinlichkeit die Wärmetönung der Bindung der Stickstoffatome, so wie die derselben durch Kohlenstoffatome, durch die folgenden Grössen versinnlichen

$$n . n = 13020^c$$
$$n . c = 2600$$
$$n : c = 5200$$
$$n \vdots c = 7800.$$

Für verschiedene Anwendungen ist es zweckmässig, diese Werthe für molecularen Stickstoff berechnet zu haben; sie werden um 6510$^c$ kleiner als die vorhergehenden, nämlich

$$N . c = -3910^c$$
$$N : c = -1310$$
$$N \vdots c = +1290.$$

Die Werthe gelten also unter der Voraussetzung, dass die Affinität zwischen Atomen Stickstoff und Kohlenstoff der Zahl der Bindungen proportional ist.

## 9. Ammoniak und Amine.

Die Amine bilden eine in theoretischer Beziehung höchst interessante Gruppe von Körpern: ich habe deshalb auch eine grössere Zahl von hierher gehörenden Verbindungen untersucht. So findet man in der Tabelle 23 (vgl. Tabelle 3) die primären, secundären und tertiären Amine des Methyls und Aethyls, ferner aus derselben Gruppe: Propyl-, Isobutyl- und Amylamin. Ausserhalb dieser Gruppen stehen Allylamin, Anilin, Pyridin und Piperidin.

a. Allgemeiner Charakter der Bildungswärme. Eine Vergleichung der Werthe für die homologen Amine, Methyl-, Aethyl-, Propyl- und Amylamin zeigt, dass dieselbe der gewöhnlichen Regel folgen, und ihre Bildungswärme sich um eine constante Grösse für jedes folgende Glied der Gruppe ändert. So ist die Bildungswärme, *P*, für

| | | Unterschied |
|---|---|---|
| Methylamin | 46760$^c$ | |
| Aethylamin | 92530 | 1. 45770$^c$ |
| Propylamin | 135560 | 2. 44400 |
| Amylamin | 226980 | 4. 45055. |

Der Unterschied ist etwas grösser als der gewöhnliche (44200$^c$), was wir bei der ferneren Benutzung der Werthe berücksichtigen müssen. Isobutylamin zeigt ein abweichendes Verhalten, worauf ich auch unten zurückkommen werde.

Für die homologen, secundären und tertiären Amine treten folgende Unterschiede in der Bildungswärme auf:

| | Bildungswärme | Unterschied |
|---|---|---|
| Dimethylamin | 87740$^c$ | 2. 46100$^c$ |
| Diäthylamin | 179940 | |
| Trimethylamin | 128690 | 3. 46540. |
| Triäthylamin | 268300 | |

Der Unterschied wird hier noch etwas beträchtlicher als für die primären Amine; doch ist selbstverständlich bei der hohen Verbrennungswärme des secundären und tertiären Aethylamins

(resp. 734500^c und 1052380^c) eine gewisse Unsicherheit vorhanden, da eins pro Mille der Verbrennungswärme des letzten Körpers schon 1052^c ausmacht; jedenfalls tritt aber der Einfluss der Homologie auf die Bildungswärme hier wie in allen früheren Beispielen unverkennbar hervor. Der Einfluss der Atomgruppe $CH_2$ oder im vorliegenden Falle der Unterschied in der Bildungswärme der beiden Radikale $C_2H_5$ und $CH_3$ wird für

| | | |
|---|---|---|
| primäre | Amine | 45075^c |
| secundäre | „ | 46100 |
| tertiäre | „ | 46540 |

also durchschnittlich 45900^c.

Isomere Amine, wie Aethylamin und Dimethylamin, Propylamin und Trimethylamin, zeigen ungleich grosse Bildungswärme, indem diejenige der primären grösser ist als die der mit ihnen isomeren secundären und tertiären Amine; der Unterschied ist in den beiden Beispielen resp. 4790^c und 6870^c.

Primäre Amine können aus Ammoniak und Kohlenwasserstoff in der Art abgeleitet gedacht werden, dass ein Molecül eines jeden dieser Körper unter Abtrennung eines Molecüls Wasserstoff sich verbindet, indem

$$C_aH_b + NH_3 - H_2 = C_aH_{b-1}NH_2.$$

Aus der Bildungswärme dieser drei Verbindungen folgt nun die Wärmetönung eines solchen Processes. Die folgende Tabelle enthält die für die Berechnung nöthigen Daten; $p$ und $p'$ geben die Bildungswärme resp. des Kohlenwasserstoffs und des Amins; für Ammoniak ist die Bildungswärme bekanntlich 11310^c bei constantem Volumen.

| $C_aH_b$ | $p$ | $C_aH_{b-1}.NH_2$ | $p'$ | $p'-(p+11310^c)$ |
|---|---|---|---|---|
| Methan | 21170^c | Methylamin | 8380^c | −24100^c |
| Aethan | 27400 | Aethylamin | 15770 | −22940 |
| Propan | 33370 | Propylamin | 20420 | −24260 |
| Pentan | 44950 | Amylamin | 35080 | −21180 |

| $C_a H_b$ | $p$ | $C_a H_{b-1} . NH_2$ | $p'$ | $p' - (p + 11310^c)$ |
|---|---|---|---|---|
| Benzol | − 13670 | Anilin | − 19190 | − 16830 |
| Propylen | + 2060 | Allylamin | − 2880 | − 16250 |
| $C_5 H_{10}$ [1]) | 29100 | Piperidin | + 24090 | − 16320 |
| Isobutan | 40130 | Isobutylamin | + 35560 | − 15880 |

Ein Blick auf die letzte Spalte, welche die Wärmetönung der Reaction enthält, zeigt, dass die Amine sich in zwei Gruppen theilen, von welchen die erste diejenige der Paraffingruppe enthält, Isobutylamin ausgenommen, welches sich der zweiten Gruppe anschliesst. Der Unterschied in der Reactionswärme der beiden Gruppen ist zu beträchtlich, nämlich $-23000^c$ gegen $-16000^c$, und die Uebereinstimmung der Specialwerthe jeder Gruppe zu gross, als dass man die Erscheinung für zufällig halten darf; im Gegentheil ist man genöthigt einen wesentlichen Unterschied im Bau der Amine der beiden Gruppen anzunehmen.

Secundäre und tertiäre Amine. Wie die primären Amine aus Ammoniak und Kohlenwasserstoff unter Abtrennung eines Molecüls Wasserstoff entstanden gedacht werden können, so leiten sich die secundären Amine aus den primären, und die tertiären aus den secundären ab; z. B.

$$CH_3 . NH_2 + CH_4 - H_2 = (CH_3)_2 NH.$$

Die Wärmetönung solcher Reactionen geht aus der folgenden Tabelle hervor

| Bestandtheile | | Product | $p''$ | $p'' - (p + p')$ |
|---|---|---|---|---|
| Methylamin | $p' = 8380^c$ | Dimethylamin | $10980^c$ | $-18570^c$ |
| Methan | $p = 21170$ | | | |
| Dimethylamin | $p' = 10980$ | Trimethylamin | 13550 | − 18600 |
| Aethylamin | $p' = 15770$ | Diäthylamin | 26420 | − 16750 |
| Aethan | $p = 27400$ | | | |
| Diäthylamin | $p' = 26420$ | Triäthylamin | 38020 | − 15800 |

[1]) Dieser Kohlenwasserstoff enthält fünf einfache Bindungen; seine Bildungswärme wird folglich $5 v_1 + 10 r - 5 d$. Die übrigen Werthe sind die auf experimentellem Wege gefundenen.

Die Zahlen der letzten Spalte geben die Reactionswärme; sie weichen sehr von den für die erste Gruppe der primären Amine gefundenen Werth ab, nähern sich aber sehr derjenigen der zweiten Gruppe, was auf eine ähnliche Constitution beider deuten möchte.

b. Constitution der Amine. Die Amine bilden sich, der allgemeinen Auffassung zufolge, aus dem Ammoniak, indem die drei Wasserstoffatome desselben nach einander durch Alkoholradicale ersetzt werden. Die Reaction würde dann in allen Fällen dieselbe sein; denn ein Atom Wasserstoff trennt sich vom Stickstoff des Ammoniaks und ein Atom Kohlenstoff lagert sich an die Stelle desselben. Wenn Ammoniak in dieser Weise durch succesive Substitution in Methyl-, Dimethyl- und Trimethylamin übergeführt wird, so sollte die Reactionswärme für jede Substitution gleich gross werden; die Beobachtungen zeigen aber, dass dieses nicht der Fall ist, sondern dass die erste Substitution eine weit geringere Wärmetönung hervorbringt als die beiden folgenden, diese aber eine gleich grosse. Die folgende Tabelle enthält die entsprechenden Zahlenwerthe:

| Name | Bildungswärme $(p)$ | Unterschied | Name | Bildungswärme $(p)$ | Unterschied |
|---|---|---|---|---|---|
| Ammoniak | 11310° | | Ammoniak | 11310° | |
| | | −2930° | | | 4460° |
| Methylamin | 8380 | | Aethylamin | 15770 | |
| | | +2600 | | | 10650 |
| Dimethylamin | 10980 | | Diäthylamin | 26420 | |
| | | +2570 | | | 11600 |
| Trimethylamin | 13550 | | Triäthylamin | 38020 | |

Die Zahlen der dritten Spalte geben den Unterschied in der Bildungswärme; derselbe umfasst also auch diejenige des Radicals $CH_3$, welche gleich $3r - d$ oder 6620° zu setzen ist; wird diese abgezogen, so folgt der Unterschied $(cn—nh)$, und man findet dann beziehungsweise bei den drei Methylaminen folgende Wärmetönung für die successive Substitution

−9550°
−4020
−4050.

)ie Substitution des ersten Wasserstoffatoms des Ammoniaks lurch Methyl giebt demnach eine beträchtlich geringere Wärme-önung, als diejenige der beiden anderen. Der Unterschied ann entweder dadurch entstehen, dass die Wasserstoffatome icht denselben Werth haben, d. h. nicht gleich stark vom tickstoffatom gebunden sind, oder dass die Reaction nicht, ie vorausgesetzt, dieselbe ist.

Wollte man nun den Wasserstoffatomen im Ammoniak nen verschiedenen Werth beilegen, so würde dasselbe ein stark ebundenes und zwei schwächer gebundene Wasserstoffatome thalten müssen; die erste Substitution von Wasserstoff durch ethyl, wodurch Methylamin entsteht, würde alsdann eine Ver-etung des am stärksten gebundenen Wasserstoffatoms durch ethyl bewirken. Es ist aber nicht leicht erklärlich, weshalb rade dieses Wasserstoffatom verdrängt werden sollte, wenn e beiden übrigen einen geringeren Widerstand darbieten. rner würde die Bildung der Atomgruppe $CNH_2$, einerseits den primären Aminen des Methyls, Aethyls, Propyls und nyls, anderseits im Anilin und Allylamin, einen um etwa 00$^c$ verschiedenen Werth erreichen. Auch ist es nicht wahr-einlich, dass die Substitution des ersten Wasserstoffatoms Ammoniaks durch Methyl oder Aethyl die Neutralisations-rme desselben erhöhen sollte, während die Substitution der den anderen Wasserstoffatome dieselbe beträchtlich er-drigt; und doch ist dieselbe auf Chlorwasserstoff bezogen jedes Molecül

| | |
|---|---|
| Ammoniak | 12270$^c$ |
| Methylamin | 13115 |
| Dimethylamin | 11810 |
| Trimethylamin | 8740 |

l. Bd. I Seite 405). Dieser Widersprüche ungeachtet habe doch versucht die Wärmephänomene der Amine auf der ındlage eines ungleichen Werths der drei Wasserstoffatome Ammoniak zu erklären, indessen führte die Untersuchung höchst unwahrscheinlichen Resultaten. Ich wählte deshalb anderen Weg und suchte die Ursache der beobachteten, einbaren Unregelmässigkeiten in der üblichen Auffassung der

Reaction, nach welcher die Amine aus dem Ammoniak abgeleitet werden.

Ich versuchte die Deutung der Erscheinungen auf Grund der Fünfwerthigkeit des Stickstoffatoms, zufolge welcher Ammoniak als ein zweiwerthiges Radikal aufgefasst werden kann. Wenn nun das Stickstoffatom des Methylamins als fünfwerthig auftritt, so wird die Constitution des Methylamins

$$H_2C{=}NH_3$$

sein, d. h. das Methylamin bildet sich durch Addition der beiden zweiwerthigen Molecüle oder Radikale. Die Bildungswärme, *P*, des Methylamins 46760$^c$, diejenige des Ammoniaks 11310$^c$ und die des Methylens $2r$ oder 30000$^c$ beziehen sich bekanntlich auf die Bildung durch isolirte Kohlenstoffatome, und ich werde in der folgenden Vergleichung dieselben, d. h. die als *P* in den Tabellen angegebenen Werthe benutzen, weil sie einen besseren Ueberblick der Reactionen bieten; das Resultat bleibt selbstverständlich ganz dasselbe, als wenn anstatt *P* die Werthe *p* oder die direkt gefundene Bildungswärme benutzt würde. Die Bildungswärme des Methylamins setzt sich nun aus den folgenden Gliedern zusammen

$$(C, H^2) + (N, H^3) + (CH^2, NH^3) = 46760^c,$$

und wenn die oben angegebenen Werthe für $CH_2$ und $NH_3$ eingesetzt werden, so folgt

$$(CH^2, NH^3) = 5450^c.$$

Der gefundene Werth, 5450$^c$, bedeutet aber nach der angenommenen Constitution des Methylamins, nämlich $H_2C:NH_3$, die Wärmetönung der doppelten Bindung eines Kohlenstoffatoms und eines Stickstoffatoms. Wir bezeichneten vorher diese Grösse durch $c:n$ und haben Seite 320 aus der Bildungswärme des Cyans für denselben den fast identischen Werth 5530$^c$ gefunden, was als eine Bestätigung für die richtige Auffassung der Reaction ausgelegt werden kann.

Wenn die Constitution des primären Amins durch die Formel $H_2C{=}NH_3$ ausgedrückt wird, so muss selbstverständlich diejenige der secundären und tertiären Amine den Formeln

$$\left.\begin{matrix} H_2C= \\ H_3C- \end{matrix}\right\} NH_2 \text{ und } \left.\begin{matrix} H_2C= \\ H_3C- \\ H_3C- \end{matrix}\right\} NH$$

entsprechen, denn alsdann wird die Substitution von $CH_3$ anstatt eines Atoms Wasserstoff des Ammoniaks, wenn die Wasserstoffatome des Ammoniaks gleichwerthig angenommen werden, eine gleich grosse Wärmetönung hervorbringen. Die Grösse der Bildungswärme liesse sich alsdann in folgender Weise berechnen.

Die Bildungswärme des Ammoniaks ist 11310$^c$, wenn der Körper aus Wasserstoff- und Stickstoffmolecülen gebildet wird; für die Bildung des Ammoniaks aus Wasserstoff- und Stickstoffatomen würde die Bildungswärme selbstverständlich um die Bildungswärme der Molecüle grösser werden, also für jedes Molecül Ammoniak um $\frac{1}{2} n.n$ und $\frac{3}{2} h.h$. Wenn nun die Bindung der drei Wasserstoffatome mit gleich grosser Wärmetönung vor sich geht, so wird

$$3n.h = 11310^c + \tfrac{1}{2} n.n + \tfrac{3}{2} h.h.$$

Für die Bildung des Stickstoffmolecüls fanden wir (Seite 313) 13020$^c$, und so wird dann die Bindungswärme des einzelnen Wasserstoffatoms

$$n.h = 5940^c + \tfrac{1}{2} hh,$$

sein oder, wenn der Wasserstoff in Molecülen reagirt,

$$n.\mathrm{H} = 5940^c.$$

Nach dem Entwickeltem entspricht ferner die einfache und doppelte Bindung zwischen Kohlenstoff- und Stickstoffatomen resp. 2600$^c$ und 5200$^c$ (vgl. Seite 320) und so wird dann die Bildungswärme der Atomgruppe

$$c{=}\ NH_3 = 2c.n + 3n.h - \tfrac{1}{2} n.n = 16510^c$$

$$\left.\begin{matrix} c= \\ c- \end{matrix}\right\} NH_2 = 3c.n + 2n.h - \tfrac{1}{2} n.n = 13170$$

$$\left.\begin{matrix} c= \\ c- \\ c- \end{matrix}\right\} NH = 4c.n + n.h - \tfrac{1}{2} n.n = 9830.$$

Daraus folgt dann die Bildungswärme von

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Methylamin | $2r + 16510^c =$ | $46510^c$ | gefunden | $46760^c$ |
| Dimethylamin | $5r + 13170 =$ | 88170 | „ | 87740 |
| Trimethylamin | $8r + 9830 =$ | 129830 | „ | 128690, |

wenn $r$ wie gewöhnlich gleich $15000^c$ gesetzt wird.

Schon oben (Seite 323) habe ich nachgewiesen, dass Anilin bezüglich seiner Bildungswärme sich nicht wie die besprochenen primären Amine verhält, und besitzt dasselbe daher wahrscheinlich eine abweichende Constitution. Wenn Anilin wie Methylamin constituirt wäre, so müsste dasselbe durch die Formel $C_6H_4:NH_3$ ausgedrückt sein; nun enthält jedes Kohlenstoffatom des Benzols nur ein Wasserstoffatom gebunden, und so müsste dann der Wasserstoff zweier CH-Gruppen abgetreten werden, wenn eine der Formel entsprechende Verbindung gebildet werden sollte; nimmt man nun an, dass der Stickstoff der Amine nur an ein Kohlenstoffatom desselben Radikals gebunden sein kann, so wäre eine der Formel entsprechende Verbindung nicht möglich, und man wird dann dem Anilin die gewöhnliche Formel $C_6H_5.NH_2$ beilegen müssen. Die Bildungswärme einer solchen Verbindung, aus den oben gefundenen Constanten berechnet, wird aber gerade der experimentell gefundenen gleich. Das Phenyl enthält fünf Wasserstoffatome und wie das Benzol neun einfache Bindungen der Kohlenstoffatome; der Bildung des Radikals entspricht damit $5r + 9v_1$, und so wird denn die Bildungswärme des Anilins, wenn wie vorher $r$ gleich $15000^c$ und $v$ gleich $14200^c$,

$$5r + 9v + n.c + 2nh - \tfrac{1}{2}nn = 210770^c$$

während der Versuch $211090^c$ gegeben hat, wodurch für Anilin die Formel $C_6H_5.NH_2$ bestätigt wird.

Da die drei anderen Amine, Allylamin, Isobutylamin und Piperidin, wie schon oben besprochen, sich ganz wie Anilin bezüglich der Bildungswärme verhalten, so kann wohl auch in ihrem Molecül die Atomgruppe $C{-}NH_2$ angenommen werden (vgl. Tabelle 22 b).

c. Calorische Constanten der Stickstoffverbindungen. Die Resultate der vorhergehenden Untersuchung lassen sich in folgender Weise zusammenstellen:

1) Die gegenseitige Bindung zweier Stickstoffatome ent-
ricbt einer Wärmemenge von 13020c.

2) Die Bindung der Kohlenstoffatome durch ein Stickstoff-
om entspricht 2600c für jede Bindung, gleichgültig ob die
nzahl der Bindungen durch mehrfache Bindung eines Kohlen-
offatoms oder durch einfache Bindung mehrerer Atome ent-
ringt.

3) Die Bindung von Wasserstoff durch Stickstoff ent-
ickelt für jedes Atom (Halbmolecül) Wasserstoff 5940c.

4) Die den Paraffinen entsprechenden, primären Amine
önnen als Additionsprodukte des Ammoniaks, in welchen der
ickstoff als fünfwerthig reagirt, angenommen werden; die
cundären und tertiären entstehen durch Substitution des an
ickstoff gebundenen Wasserstoffs der primären Amine.

5) Anilin und einige andere Amine enthalten die Atom-
uppe $C—NH_2$.

Unter diesen Voraussetzungen lässt sich die Bildungswärme
er Stickstoffverbindungen berechnen; die drei zu benutzenden
onstanten sind demnach

$$n.n = 13020^c$$
$$n.c = 2600$$
$$n.H = 5940;$$

eselben geben die Wärmemenge der Bindung zwischen Stick-
off, Kohlenstoff und Wasserstoff.

Mit Hülfe dieser Constanten kann nun weiter die Bildungs-
ärme der stickstoffhaltigen Verbindungen berechnet werden;
och ist es für die Anwendung derselben bequem, vorher die
indungswärme sämmtlicher an einem Stickstoffatom gebundenen
tome zu berechnen, und zwar für molecularen Stickstoff. So
ird denn

$$c{=}\ NH_3 = 16510^c$$
$$\left.\begin{matrix} c{=} \\ c{-} \end{matrix}\right\} NH_2 = 13170$$
$$\left.\begin{matrix} c{=} \\ c{-} \\ c{-} \end{matrix}\right\} NH = 9830$$
$$c{-}NH_2 = 7970^c$$
$$c{=}NH = 4630$$
$$c{\equiv}N = 1290$$
$$c{=}N = -1310$$
$$c{-}N = -3910.$$

Tabelle 23a.

## Stickstoffverbindungen.

| Name | Molecularformel | Bildungswärme bei constantem Volumen | | Berechnete Bildungswärme |
|---|---|---|---|---|
| | $C_a H_b N_c$ | $p$ | $P = p + ad$ | |
| Cyan | C:N.N:C | $-65700^c$ | $11060^c$ | $2c$:N $+ n.n = 10400^c$ |
| Cyanwasserstoff | HC.N | $-27480$ | 10900 | $r + c$.N $= 11090$ |
| Acetonitril | $H_3$C.C⋮N | $-16260$ | 60500 | $3r + v + c$⋮N $= 60490$ |
| Propionitril | $H_5C_2$.C⋮N | $-10830$ | 104310 | $5r + 2v + c$⋮N $= 104690$ |
| Methylamin | $H_2$C:$NH_3$ | $+ 8380$ | 46760 | $2r + (N, H^3) + 2nc = 46510$ |
| Dimethylamin | $H_4C_2$⋮$NH_2$ | 10980 | 87740 | $4r + (N, H^2) + 3nc = 88170$ |
| Trimethylamin | $H_6C_3$::NH | 13550 | 128690 | $6r + (N, H) + 4nc = 129830$ |
| Allylamin | $C_3H_5.NH_2$ | $- 2880$ | 112260 | $5r + 2v + c.NH_2 = 111370$ |
| Anilin | $C_6H_5.NH_2$ | $-19190$ | 211090 | $5r + 9v + c.NH_2 = 210770$ |
| Piperidin | $C_5H_9.NH_2$ | $+24090$ | 215990 | $9r + 5v + c.NH_2 = 213970$ |
| Pyridin | $C_5H_5$.N | $-20530$ | 171370 | $5r + 7v + c$.N $= 170490$ |

$d = 38380^c$ $r = 15000^c$; $v = 14200^c$.

## Stickstoffverbindungen.

| Name | Molecularformel | Bildungswärme bei constantem Volumen | | Q | $b.r+m.v$ | $P-Q$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $C_a H_b NH_c$ | $p$ | $P=p+a.d$ | | | |
| Amylamin | $H_{10}C_5:NH_3$ | 35080^c | 226980^c | | $10r+4v$ | 14. 15034^c |
| Propylamin | $H_6C_3:NH_3$ | 20420 | 135560 | $C:NH_3 = 16510^c$ (für Amylamin, Propylamin, Aethylamin) | $6r+2v$ | 8. 14881 |
| Aethylamin | $H_4C_2:NH_3$ | 15770 | 92530 | | $4r+v$ | 5. 15204 |
| Diäthylamin | $H_9C_4⋮NH_2$ | 26420 | 179940 | $C_2⋮NH_2 = 13170$ | $9r+2v$ | 11. 15161 |
| Triäthylamin | $H_{14}C_6::NH$ | 38020 | 268300 | $C_3::NH = 9830$ | $14r+3v$ | 17. 15204 |
| Isobutylamin | $H_9C_4.NH_2$ | 35560 | 189080 | $C.NH_2 = 7970$ | $9r+3v$ | 12. 15092 |

Die Tabelle 23 a enthält nun ausser den gewöhnlichen Angaben auch die mit Hülfe dieser Grössen berechneten Bildungswärmen des Cyans und Cyanwasserstoffs, der Nitrile und einiger Amine. Eine Vergleichung der berechneten Bildungswärme mit der in der Spalte $P$ aus der Verbrennungswärme abgeleiteten zeigt sehr geringe Unterschiede, die nur für zwei Körper, Trimethylamin und Piperidin, gegen $\frac{1}{4}$ Procent der Verbrennungswärme erreichen.

Die Tabelle 23 b enthält die experimentell gefundene Bildungswärme der Amine des Aethyls, Propyls, Isobutyls und Amyls. Um dieselbe aus den oben benutzten Constanten abzuleiten, muss darauf geachtet werden, dass der Einfluss der Homologie in der Gruppe der Amine sich, wie in der

Gruppe der Haloidverbindungen, etwas grösser ergiebt als für die Kohlenwasserstoffe; für diese fanden wir 44200$^c$, für die Haloidverbindungen 45400$^c$; die Amine geben etwa denselben Werth. Da diese Grösse $2r + v$ darstellt und $r$ gleich 15000$^c$ ist, so wird die Wärmetönung sämmtlicher Bindungen zwischen den Atomen der besprochenen Amine, nach Abzug derjenigen des Stickstoffatoms, proportional mit der Summa der Anzahl der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome und der Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen, d. h. gleich $br + mv$. Die Tabelle 23 b zeigt nun, dass dieses auch der Fall ist; die Spalte $Q$ enthält den Antheil der Bindungen des Stickstoffs an der Bildungswärme $P$, und die letzte Spalte zeigt, dass der Rest, $P - Q$, mit der Summe $br + mv$ proportional ist und als Constante etwa 15100$^c$ enthält.

d. Pyridin und Piperidin. Die Constitution des Pyridins wird gewöhnlich als derjenigen des Benzols analog aufgefasst, so dass das Stickstoffatom eine Atomgruppe CH ersetzt, wodurch dann die Art der Bindungen im Molecül unverändert angenommen wird. Nachdem ich nachgewiesen habe, dass die sechs Kohlenstoffatome des Benzols sowie der Derivate desselben wie Phenylchlorid, Phenol, Anisol, durch neun einfache Bindungen verknüpft sind, war es wahrscheinlich, dass auch Pyridin keine doppelte Bindungen enthalte; die Untersuchung hat diese Vermuthung durchaus bestätigt. Nach der älteren Auffassung sollte Pyridin der Formel

$$\begin{array}{l}\mathrm{HC{=}CH{-}CH} \\ \;\,| \qquad\quad \| \\ \mathrm{HC{=\!=}N{-}CH}\end{array}$$

entsprechen und folglich fünf an Kohlenstoff gebundene Wasserstoffatome enthalten, ferner zwei einfache und zwei doppelte Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen, wobei das Stickstoffatom durch drei Bindungen an zwei Kohlenstoffatomen haftet. Die Bildungswärme einer solchen Verbindung würde, für $r$ gleich 15000$^c$, sowie $v_1$ und $v_2$ gleich 14200$^c$

$$5r + 2v_1 + 2v_2 + c:\mathrm{N}.c = 131800^c + c:\mathrm{N}.c$$

ausmachen; nun ist aber die aus dem Verbrennungsversuch abgeleitete Bildungswärme $P$ gleich 171370$^c$, und der Unter-

chied von 39570$^c$ sollte demnach durch die Bindung des Stickstoffatoms entstehen. Diese Grösse überschreitet aber weit die für alle andere Stickstoffverbindungen geltenden Werthe, und man muss die Annahme doppelter Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen des Pyridins verlassen. Der Constitution des Benzols mit neun einfachen Bindungen analog könnte alsdann diejenige des Pyridin als

```
     CH—CH
   ╱ |    | ╲
N<—|————|——>CH
   ╲ |    | ╱
     CH—CH
```

angenommen werden, d. h. das Stickstoffatom an drei Kohlenstoffatome gebunden, sodass nur sechs einfache Bindungen zwischen den fünf Kohlenstoffatomen stattfinden. Für diese Combination sollte die Bildungswärme

$$5r + 6v_1 + c_3\,N = 160200^c + c_3\,N$$

werden, und so würde denn $c_3$ N einer Wärmemenge von 11170$^c$ entsprechen; aber auch dieser Werth stimmt nicht mit den vorhergehenden Beobachtungen, denn die dreifache Bindung des Stickstoffs der Nitrile entspricht durchschnittlich 1100$^c$, und nach den oben gefundenen Constanten würde sie 1290$^c$ ausmachen. Man muss folglich dem Pyridin eine von derjenigen des Benzols abweichende Constitution beilegen.

Das Pyridin leitet sich von einem Kohlenwasserstoff $C_5\,H_6$ ab, in welchem die fünf Kohlenstoffatome durch sieben einfache Bindungen verknüpft sind, d. h. durch die grösste Anzahl, welche sich herstellen lässt, wenn das Molecül sechs Atome Wasserstoff enthalten soll. Insofern erinnert dieser Kohlenwasserstoff an Benzol, das ebenfalls seine Kohlenstoffatome durch die grösstmögliche Anzahl von einfachen Bindungen verknüpft hat, d. h. durch neun Bindungen, weil das Molecül sechs Atome Kohlenstoff enthält. Durch Vertretung von einem Wasserstoffatom des Molecüls $C_5\,H_6$ durch Stickstoff entsteht dann Pyridin; man kann die Constitution durch folgendes Bild versinnlichen

```
       CH—CH
      ╱   ╲╱|
N—CH      ╳ |
      ╲   ╱╲|
       CH—CH.
```

Vier von den fünf Kohlenstoffatomen des Pyridins sind demnach jedes an drei andere Kohlenstoffatome verknüpft. Aus demselben würde dann das Piperidin durch Aufhebung zweier Bindungen und Anlagerung von sechs Atomen Wasserstoff entstehen, so dass die Constitution des Piperidins die folgende werden würde

```
          /CH2—CH2
H2N—CH         |
          \CH2—CH2.
```

Die Bildungswärme dieser beiden Verbindungen wird, wenn die für die übrigen Verbindungen benutzten Constanten auch hier Anwendung finden, den folgenden Werth erreichen

| | | Versuch |
|---|---|---|
| Pyridin | $5r + 7v + c.\mathrm{N} = 170490^c$ | $171370^c$ |
| Piperidin | $9r + 5v + c.\mathrm{NH} = 213970$ | 215990. |

Die Abweichungen zwischen der berechneten und der aus der Verbrennungswärme abgeleiteten Bildungswärme sind geringer als $\frac{1}{4}$ Procent der Verbrennungswärme, die resp. $675070^c$ und $833790^c$ beträgt. Das Piperidin wird oft als secundäre Basis angenommen, da es aber sowohl ein Dimethylpiperidin als Trimethylpiperylliumjodid existirt, darf man wohl annehmen, dass Piperidin die Atomgruppe $NH_2$ enthält.

---

## 10. Nitroverbindungen, Nitrite und Nitrate.

a. Bildungswärme der Nitroverbindungen. Verbindungen wie Nitromethan und Nitroäthan werden gewöhnlich als Verbindungen zwischen dem Radikal $NO_2$ und einem Alkoholradikal angesehen, obgleich eine solche Constitution nur in ungenügender Weise das Verhalten dieser Körper gegen andere, wie Natron und Brom, erklärt. Die aus der Verbrennungswärme abgeleitete Bildungswärme derselben bietet nun ein Mittel zur Untersuchung, ob die Constitution in der gewöhnlichen Weise aufgefasst werden darf.

Wenn $R$ das Alkoholradikal bezeichnet, so wird die Formel der Nitroverbindungen $R.NO_2$, und die Bildungswärme wird folglich die Summe dreier Werthe, nämlich der Bildungswärme des Alkoholradikals und des Stickstoffdioxyds sowie die Wärmetönung der gegenseitigen Bindung dieser beiden Radikale oder $c.n$. Die Bildungswärme des Methyls ist $3r$, diejenige des Aethyls $5r + v$, und werden diese Werthe von der Bildungswärme der Nitroverbindungen abgezogen, so erhält man diejenige der Atomgruppe $c.NO_2$; die folgende Tabelle (vgl. Tabelle 24) enthält die fraglichen Zahlenwerthe.

| | $P$ | $R$ | $P-R$ |
|---|---|---|---|
| Nitromethan | 55820$^c$ | $3r = 45000^c$ | 10820$^c$ |
| Nitroäthan | 101900 | $5r + 2v = 89200$ | 12700. |

$P$ ist wie gewöhnlich die Bildungswärme der Verbindung auf isolirte Kohlenstoffatome bezogen, sowie $R$ diejenige des Radikals; der Unterschied dieser beiden Werthe ist dann die Bildungswärme der Atomgruppe $c.NO_2$; sie wird angenähert gleich gross für beide Verbindungen, durchschnittlich 11760$^c$. Da wir nun oben 2600$^c$ für die Wärmetönung der einfachen Bindung zwischen Stickstoff und Kohlenstoff fanden, so bleibt für die Bildungswärme des Stickstoffdioxyds, $NO_2$, 9160$^c$ übrig. Die Untersuchung über die Stickstoffoxyde Seite 314 hat aber zu dem Resultate geführt, dass die Bildungswärme des Stickstoffdioxyds, $NO_2$, $-8415^c$ bei constantem Volumen ausmacht, und so findet denn hier ein Unterschied von 17575$^c$ statt zwischen dem auf experimentellem Wege gefundenem Werth und demjenigen, welcher aus der ebenfalls auf experimentellem Wege gefundenen Bildungswärme des Nitromethans und Nitroäthans abgeleitet wurde. Die letzte Berechnung fusst aber auf die Voraussetzung, dass die Nitroverbindungen der rationellen Formel $R.NO_2$ entsprechen, und so wird man dann zu dem Schluss genöthigt, dass die wahre Constitution der besprochenen Nitroverbindungen nicht die vorausgesetzte ist, und hat man sich daher die Constitution derselben in anderer Weise zu denken.

Tabelle 24.

**Nitroverbindungen, Nitrite und Nitrate.**

| Name | Molecularformel $C_a H_b NO_u$ | Bindungswärme bei constantem Volumen $p$ | $P = p + ad$ | Berechnete Bildungswärme | |
|---|---|---|---|---|---|
| Nitromethan | $HO.CH_2.NO$ | $17440^c$ | $55820^c$ | vgl. S. 337 | |
| Nitroäthan | $HO.C_2H_4.NO$ | 25140 | 101900 | | |
| | | | | $(a-1)v + b.r + (N,O) = q$ | $P - q = c.o.n$ |
| Aethylnitrit | $C_2H_5.O.NO$ | 28870 | 105630 | $67625^c$ | $38005^c$ |
| Isobutylnitrit | $C_4H_9.O.NO$ | 44900 | 198420 | 156025 | 42395 |
| Amylnitrit | $C_5H_{11}.O.NO$ | 44660 | 236560 | 200225 | 36335 |
| | | | | $v + 5r + (N,O^3) = q$ | |
| Aethylnitrat | $C_2H_5.O.NO_2$ | 38750 | 115510 | 80785 | 34725 |

$d = 38380^c$; $r = 15000^c$; $v = 14200^c$.

**b. Constitution der Nitroverbindungen.** Da die
dungswärme der Nitroverbindungen so beträchtlich höher
als diejenige, welche der Formel $R.NO_2$ entsprechen würde,
mlich um 17575$^c$, so muss man annehmen, dass ein Theil
s Sauerstoffs an Kohlenstoff gebunden ist. Wenn man nun
die mit den Nitroverbindungen isomeren Nitrite die Con-
tution RONO annimmt, so ist die der sogenannten Nitro-
rbindungen durch HO.R.NO auszudrücken oder mit Worten:
trومethan und Nitroäthan entstehen aus den entsprechen-
n Alkoholen durch Substitution eines Wasserstoffatoms des
dikals durch NO. Die beiden Verbindungen werden dann
rch die folgenden Formeln wiedergegeben

$$\begin{matrix} H \\ H.C.NO \\ OH \end{matrix} \qquad \begin{matrix} H \\ H_3C.C.NO. \\ OH \end{matrix}$$

e Bildungswärme der ersten Verbindung ist aus folgenden
iedern zusammengesetzt

$$2r + COH + c.n + NO = 55820^c$$

d die des Nitroäthans

$$4r + v + COH + c.n + NO = 101900.$$

tzen wir nun wie oben für $r$ und $v$ resp. 15000$^c$ und 14200$^c$,
die Atomgruppe COH der Alkohole 44520$^c$ (vgl. Seite 291)
d für die Bindung zwischen dem Kohlenstoff- und dem Stick-
ffatom 2600$^c$ (vgl. Seite 320), so erhält man für NO die fol-
nde Werthe

$$\left.\begin{matrix} \text{aus Nitromethan } (N,O) = -21300^c \\ \text{,, Nitroäthan } (N,O) = -19420 \end{matrix}\right\} \text{gefunden } -21575^c.$$

e Uebereinstimmung ist unverkennbar; der Mittelwerth der aus
n Nitroverbindungen berechneten Bildungwärme des Stickstoff-
yds wird $-20360^c$, während die auf experimentellem Wege
fundene $-21575^c$ ausmacht (vgl. Bd. II Seite 197); der
nterschied von 1235$^c$ ist nur $\frac{1}{3}$ Procent der Verbrennungs-
ärme des Nitroäthans.

Die Annahme, dass die besprochenen Nitroverbindungen
bstituirte Alkohole sind, in welchen ein Atom Wasserstoff

[illegible] scheint die [illegible] dieser Verbindungen in un[illegible] zu können, während dieselben ver[illegible] angenommenen Constitution R[illegible] aus den primären Verbind[illegible] durch Brom oder Sticko[illegible] die ursprünglichen Nitroverbindu[illegible] als letztere. Die Constituti[illegible] Verbindungen lässt sich durch folgende Formeln

$$\begin{matrix} H & & Br & \\ H.C.OH & & CH_3.C.OH & CH_3. \\ \text{[illegible]} & & NO & \end{matrix}$$

Die secundären Nitroverbindungen geben aber du[illegible] mittelst Brom modificirte Körper z. B.

$$\begin{matrix} CH_3 & & CH_3 \\ CH_3.C.\text{[illegible]} & & CH_3.C.OBr; \\ N\text{[illegible]} & & NO \end{matrix}$$

die entstandenen Verbindungen enthalten nämlic[illegible] Nitrogruppe. Die tertiären Verbindungen besit[illegible] kein [illegible] an die Atomgruppe CNO gebundenes Wa[illegible] und bilden keine den vorhergehenden entsprechen[illegible] bindung.

Auch die Reaction der concentrirten Chlorwa[illegible] auf die primären Verbindungen, wodurch diesel[illegible] Hydroxylamin und eine Fettsäure gespalten werden [illegible] ganz einfach in der Art, dass die am Kohlensto[illegible] gruppe CNO haftenden zwei einwerthigen Radikal[illegible] durch ein Atom Sauerstoff des Wassers der reagi[illegible] ersetzt werden, während sie mit dem Wasserst[illegible] Hydroxylamin bilden.

Da nun sowohl die Zersetzung wie die Verbre[illegible] durch die Annahme, dass die **Nitroverbindu**[illegible] **substituirte Alkohole mit NO anstatt H im Ra**[illegible] in befriedigender Weise erklärt werden können [illegible] diese Annahme begründet.

3. **Nitrite und Nitrate.** Die grosse Zerset[illegible] Nitrite ist eine nicht zu vermeidende Ursache von

keiten in der Bestimmung der Verbrennungswärme derselben; doch können die Resultate immerhin einen Begriff von der Grösse der Wärmetönung, welche der in derselben angenommenen Atomgruppe CONO entspricht, geben. Wird nämlich von der Bildungswärme der auf die Bindung der Kohlenstoff- und Wasserstoffatome fallende, in gewöhnlicher Weise berechnete, Antheil der Bildungswärme abgezogen, so bleibt für die Atomgruppe CONO die Reactionswärme 16430$^c$, 20820$^c$ und 14760$^c$, resp. für Aethyl-, Isobutyl- und Amylnitrit zurück. Ich halte das mit Aethylnitrit gewonnene Resultat für das genaueste. Da nun die Bildungswärme des Stickstoffoxyds NO gleich —21575$^c$ ist, so wird die Wärmemenge der Bindung des Sauerstoffs einerseits an Kohlenstoff, andererseits an Stickstoff, d. h. die Bildungswärme der Atomgruppe C.O.N gleich + 38005$^c$; der grösste Theil derselben, vielleicht gar der Gesammtwerth, fällt selbstverständlich auf die Reaction zwischen dem Kohlenstoff- und dem Sauerstoffatom.

Wenn man aus der Bildungswärme des Aethylnitrats in ähnlicher Weise diejenige der Atomgruppe $CONO_2$ berechnet, so findet man für dieselbe 26310$^c$; oben haben wir aber gefunden, dass die Bildungswärme des Stickstoffdioxyds gleich —8415$^c$ ist, und so würde dann 34725$^c$ für die Bildung der Atomgruppe CON herauskommen. Aus dem entsprechenden Nitrit fanden wir für dieselbe 38005$^c$, welcher Werth wohl ziemlich stark von jenem abweicht; aber bei der Unsicherheit in den für die Nitrite gefundenen Werthen kann eine solche Abweichung wohl eintreten.

---

## 11. Schwefelverbindungen.

a. Affinität des Schwefels zum Kohlenstoff und Wasserstoff. Die in der unten folgenden Tabelle 25 (vgl. Tab. 8) enthaltene Bildungswärme organischer Verbindungen beziehen sich alle auf den rhombischen Schwefel, dessen Verbrennungswärme gleich 71080$^c$ gefunden wurde (vgl. Bd. II Seite 247); eine Berechnung dieser Werthe für die Reaction von gas- oder

dampfförmigem Schwefel lohnt sich nicht, weil die latente Wärme des Dampfes nur angenähert bestimmt worden ist.

Aus der Verbrennungswärme des Schwefelwasserstoffs findet man, dass die Bildungswärme desselben bei constantem Volumen nur 2730$^c$ ausmacht, folglich die Affinität zwischen Schwefel und Wasserstoff nur gering ist.

Grösser zeigt sich die Affinität zwischen Kohlenstoff und Schwefel; zwar beträgt die Bildungswärme des gasförmigen Kohlenstoffsulfids, $CS_2$, bei constantem Volumen —25430$^c$, wenn dasselbe aus amorphem Kohlenstoff und festem Schwefel gebildet wird; aber die Bildungswärme wird +12950$^c$, wenn man dieselbe wie gewöhnlich für die Reaction von Kohlenstoffatomen berechnet. Wird nun für das Molecül des Kohlenstoffsulfids die Constitution S:C:S angenommen, so berechnet sich die Bindungswärme zwischen Kohlenstoffatomen und festem Schwefel oder $c$:S gleich 6475$^c$.

Aus der Bildungswärme des Kohlenstoffoxysulfids, OCS, welche bei constantem Druck und für Kohlenstoffatome 75700$^c$ ausmacht, findet man nach Abzug von 67670$^c$ für die Bildung der Atomgruppe CO den Werth 8030$^c$ als diejenige Wärmemenge, welche der Bindung des Schwefels durch Kohlenstoffatome entsprechen sollte. Dieser Werth ist um 1555$^c$ grösser als der aus dem Kohlenstoffsulfid abgeleitete; aber sehr wahrscheinlich findet wie in mehreren Sauerstoffverbindungen eine geringe Nebenwirkung statt zwischen dem Schwefel- und Sauerstoffatom; jedenfalls ist der Unterschied nicht gross.

Aus der Bildungswärme des Methylsenföls, $CH_3$.N.CS, kann man ebenfalls die Wärmetönung für die Bindung $c$:S berechnen. Die Tabelle 25 giebt für diese Verbindung eine Bildungswärme $P$ gleich 51660$^c$; da man nun die Constitution des Methylsenföls durch die Formel

$$H_3C.N:C:S$$

darstellbar annimmt, so sollte dieselbe aus den folgenden Gliedern zusammengesetzt sein

$$51660^c = 3r + 3n.c - \tfrac{1}{2}n.n + c{:}S.$$

Wird nun, wie gewöhnlich, $r$ gleich 15000$^c$, $n.c$ gleich 2600$^c$ und $n.n$ gleich 13020$^c$ gesetzt (vgl. Seite 320), so folgt für $c$:S

Tabelle 25.

**Mercaptane, Sulfide, Rhodanide, Senföle u. s. w.**

| Name | Molecularformel | Bildungswärme bei constantem Volumen | | berechnet | |
|---|---|---|---|---|---|
| | $C_a H_b S$ | $p$ beobachtet | $P = p + ad$ | | |
| Schwefelwasserstoff | HSH | 2730[c] | 2730[c] | — — | |
| Methylmercaptan | $CH_3.SH$ | 5370 | 43750[c] | CSH = −1105[c] | vgl. S. 344 |
| Aethylmercaptan | $C_2H_5.SH$ | 13270 | 90030 | | |
| Dimethylsufid | $(CH_3)_2S$ | 11570 | 88330 | CSC = −1950 | |
| Diäthylsufid | $(C_2H_5)_2S$ | 26230 | 179750 | | |
| Kohlenstoffsulfid | $CS_2$ | −25430 | 12950 | C:S = +6475 | vgl. S. 340 |
| Kohlenstoffoxysulfid | COS | +37320 | 75700 | C:S = +8030 | |
| Thiophen | $C_4H_4S$ | −15580 | 137940 | C:S = 6940 | |
| Methylsulfocyanid | $CH_3.S.NC$ | −31990 | 44770 | CSN = −1540 | vgl. S. 340 |
| Methylsenföl | $CH_3.N.CS$ | −25100 | 51660 | C:S = 5370 | |
| Allylsenföl | $C_3H_5.N.CS$ | −46700 | 106820 | — — | |

$d = 38380^c$; $r = 15000^c$; $C_2H_5 = 45990^c$.

eine Bindungswärme von 5370^c, welche um 1105^c niedriger ist als die aus dem Kohlenstoffsulfid abgeleitete.

Der Mittelwerth dieser drei Werthe 6475, 8030 und 5370^c wird 6625^c, und man darf wohl denselben als einen einigermassen genauen Ausdruck für die geringe Bindungswärme der Atomgruppe $c:S$ annehmen; ich setze daher

$$c:S = 6625^c.$$

b. Constitution des Thiophens, $C_4H_4S$. Wie man Pyridin als Benzol, in welchem die eine Atomgruppe CH durch N ersetzt ist, angenommen hat, so wird auch jetzt Thiophen und Benzol als verwandte Körper angesehen, und zwar so, dass Thiophen aus Benzol durch Substitution von zwei Atomgruppen CH durch ein Atom Schwefel entstanden sein soll; man giebt demselben die Constitution

```
   CH=CH
S<     |
   CH=CH
```

mit den restirenden zwei doppelten Bindungen des Benzols. Diese Constitution stimmt aber nicht mit der Verbrennungswärme des Körpers, 610640^c, aus welcher in gewöhnlicher Weise seine Bildungswärme sich zu $-15580^c$ für amorphen Kohlenstoff und 137940^c für Kohlenstoffatome herausstellt. Der angegebenen Constitution entspricht nämlich eine Bildungswärme von

$$v + 2v_2 + 4r + S:c_2 = 102600^c + S:c_2,$$

welche mit der auf experimentellem Wege gefundenen verglichen zu einer Wärmemenge von 35340^c für die Bindung des Schwefels an Kohlenstoff führen würde. Dieser Werth übersteigt aber weit den oben für eine solche Bindung gefundenen Werth von 6615^c.

Wird dagegen das Molecül des Thiophens als ein möglichst gesättigtes angenommen, wie das des Benzols und des Pyridins, so werden die vier Kohlenstoffatome durch fünf einfache Bindungen verknüpft sein, und die Constitution also durch die folgenden Formeln wiedergeben.

```
  CH—CH                  CH
S<  ><|      oder   S=C<|>CH2 .
  CH—CH                  CH
```

Die Bildungswärme solcher Verbindungen wird

$$5v_1 + 4r + S:c_2 = 131000^c + S:c_2$$
$$5v_1 + 4r + S:c = 131000 + S:c$$

und aus der auf experimentellem Wege gefundenen Bildungswärme 137900<sup>c</sup> folgt dann, dass die Bindung des Schwefels 6900<sup>c</sup> hervorbringt. Diese Zahl stimmt aber sehr nahe mit der oben für die doppelte Bindung zwischen Kohlenstoff und Schwefel gefundenen Wärmemenge 6625<sup>c</sup>, und so ist es denn erwiesen, dass die vier Kohlenstoffatome des Thiophens durch fünf einfache Bindungen verknüpft sind, und dass dasselbe folglich keine doppelte Bindungen enthält.

Der dem Thiophen entsprechende gesättigte Kohlenwasserstoff wird dann $C_4H_6$, und Thiophen entsteht durch Substitution von zwei Atomen Wasserstoff durch ein Atom Schwefel; der dem Pyridin entsprechende Kohlenwasserstoff wird $C_5H_6$ und aus demselben leitet sich das Pyridin ab durch Substitution von einem Atom Wasserstoff durch Stickstoff (vgl. Seite 332). Beide Körper $C_4H_6$ und $C_5H_6$ werden wie $C_6H_6$ oder Benzol gesättigte Kohlenwasserstoffe, d. h. sie enthalten die grösste Anzahl von einfachen Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen, die stattfinden kann, wenn das Molecül sechs Atome Wasserstoff enthalten soll. Welcher von den oben genannten Formeln man den Vorzug geben soll, muss wesentlich von den Substitutionsprodukten des Tiophens abhängig werden; der Unterschied liegt nur darin, ob das Schwefelatom respective an einem oder an zweien Kohlenstoffatomen haftet (vgl. Seite 345).

c. Mercaptane und Sulfide. Die Bildungswärme des Methyl- und Aethylmercaptans zeigt einen Unterschied von 46280<sup>c</sup>, diejenige des Dimethyl- und Diäthylsulfids von 91420<sup>c</sup> oder 2 . 45710<sup>c</sup> (vgl. Tabelle 25). Wir finden demnach hier wie in mehreren Gruppen von Verbindungen, dass der Unterschied der Bildungswärme zweier benachbarter Glieder einer homologen Reihe von Körpern etwas grösser ist, als wir es für die Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Aldehyde, zusammengesetzte Aether u. a. m. gefunden haben, für welche wir den Werth 44200<sup>c</sup> ableiteten.

Der Unterschied der Bildungswärme der Aethyl- und Methylverbindungen beträgt für die

| | |
|---|---|
| Choride | 45960$^c$ |
| Bromide | 46010 |
| Jodide | 45470 |
| Oxyde | 46610 |
| Nitroverbindungen | 46080 |
| Amine | 45770 |
| Mercaptane | 46280 |
| Sulfide | 45710, |

durchschnittlich 45990$^c$, welcher Werth ganz mit dem aus den Schwefelverbindungen abgeleiteten zusammenfällt.

Um die Grösse des Einflusses der Atomgruppe CSH auf die Bildungswärme der Mercaptane festzustellen, ist es am zweckmässigsten, von der Summe derjenigen der beiden Mercaptane den Werth $6r + 45990^c$ abzuziehen; alsdann entspricht der Rest dem Doppelten des gesuchten Werthes, folglich

$$43750^c + 90030^c - 6r - 45990^c = 2\,CSH.$$

Da nun $r$ gleich 15000$^c$ ist, so wird die Bildungswärme der Atomgruppe CSH

$$C.S.H = -1105^c.$$

In gleicher Weise findet man aus der Summe der Bildungswärme der beiden Sulfide durch Abzug von $12.r + 2.45990^c$ das Doppelte der für die Bildung der Atomgruppe CSC erforderlichen Wärmemenge; folglich wird

$$88330^c + 179750^c - 12.r - 91980^c = 2.CSC.$$

Man erhält dann für die Bindung zweier Kohlenstoffatome durch den Schwefel der Sulfide

$$C.S.C = -1950^c.$$

Während wir oben für die doppelte Bindung eines Kohlenstoffatoms an Schwefel den positiven Werth 6625$^c$ fanden, so zeigt sich hier für diejenige der Bindung des Schwefels an zwei Atome Kohlenstoff der weit geringere Werth $-1950^c$.

stimmt aber ganz mit dem Verhalten des Sauerstoffs
ı mit den Sulfiden analogen Aethern, Dimethyl- und
läther. So erhielten wir für die Bindung des Sauerstoffs
ther durch zwei Kohlenstoffatome 31240°, während die
te Bindung zwischen Sauerstoff und einem Atom Kohlen-
n Kohlenoxyd oder in der Kohlensäure 67670° beträgt;
t der Bindung hat demnach hier einen beträchtlichen
s auf die Grösse der Wärmeentwicklung, aber zwischen
auerstoff und dem Schwefel findet eine gute Ueberein-
ıng statt; die Bildungswärme ist nämlich für die Atom-
n

$$O:C:O = 2.67670 \qquad S:C:S = 2.6625^{\circ}$$
$$C.O.C = 1.31240 \qquad C.S.C = -1.1950.$$

e erste Gruppirung giebt für ein Atom Sauerstoff resp.
el eine weit grössere Wärmemenge als die letztere.
ieser Unterschied zeigt einen Weg zur Beantwortung
age, ob das Schwefelatom des Thiophens an zwei
ı Kohlenstoff haftet oder, ob es durch doppelte Bin-
n ein solches gebunden ist; denn im ersten Falle würde
sprechende Wärmetönung $-1950^{\circ}$, im letzten dagegen
$^{c}$ sein; nun ist das experimentelle Resultat $+6940^{\circ}$ für
ndung des Schwefels im Thiophen, und so muss man
nnehmen, dass das Schwefelatom durch doppelte Bin-
n ein Kohlenstoffatom haftet, und das die Constitution
die Formel

$$S{=}C\begin{matrix}\diagup CH \diagdown \\ \diagdown CH \diagup\end{matrix}CH_2$$

licht werden kann.

Senföle und Sulfocyanide. Für das Methylsenföl
wir oben die gewöhnliche Formel $CH_3.N.CS$ angen-
n, und aus der Bildungswärme der Verbindung und der
r Bindungen die Wärmetönung der Atomgruppe $C:S$
net; wir benutzten für die Bindung der Kohlenstoff- und
stoffatome wie gewöhnlich die Constante 15000°.
ge der Stickstoff- und Kohlenstoffatome
n anderen Stickstoffverbindungen

so fanden wir denn für die Atomgruppe C:S eine Bildungswärme von 5370$^c$, während der aus der Bildung des Kohlenstoffsulfids abgeleitete Werth 6475$^c$ ausmacht. Man kann folglich die Formel als bestätigt ansehen.

Die auf experimentellem Wege gefundene Bildungswärme des Allylsenföls ist 106820$^c$, oder um 55160$^c$ grösser als diejenige des Methylsenföls. Dieser Unterschied stimmt mit dem zwischen der Bildungswärme des Allyl- und des Methylalkohol sich ergebenden, nämlich 55930$^c$ überein, und so findet dann eine gute Uebereinstimmung zwischen den für die beiden Senföle gefundenen Werthe statt.

Das Methylsulfocyanid, $CH_3$.S.NC, welches mit dem Methylsenföl isomer ist, zeigt eine von der letzteren abweichende Bildungswärme, nämlich 44770$^c$ gegen 51660$^c$; der Unterschied von 6890$^c$ rührt von der verschiedenen Lagerung der Atome der beiden Verbindungen her, indem das Cyanid die Atomgruppe C.S.N:C, das Senföl dagegen die Gruppe C.N:C:S enthält. Die Bildungswärme dieser beiden Atomgruppen folgt aus der totalen durch Subtraction von $3r$ oder 45000$^c$, und wird dann resp. $-230^c$ und $+6660^c$. Wenn wir für die Bindung N:$c$ nach dem vorher Entwickelten (vgl. S. 320) $-1310^c$ setzen, so folgt für die Atomgruppe C.S.N die Bildungswärme $-1540^c$, welcher Werth nur wenig von derjenigen der Atomgruppen C.S.H und C.S.C resp. $-1105^c$ und $-1950^c$ entfernt liegt, und etwa dem Mittelwerth gleich ist. Daraus geht dann hervor, dass auch die Affinität des Schwefels zum Stickstoff wie diejenige zum Wasserstoff und zum Kohlenstoff nur gering ist.

---

## III.

## Rückblick auf die theoretischen Resultate der Untersuchung über die organischen Verbindungen.

Wie die mechanische Wärmetheorie aus dem Studium der physikalischen Eigenschaften der gasförmigen Körper entwickelt worden ist, so fusst auch die Molecular- und Atomentheorie

auf Beobachtungen über das gegenseitige Verhalten verschiedener gasförmiger Körper. Es war daher auch wahrscheinlich, dass eine genaue Untersuchung der Wärmephänomene chemischer Reactionen zwischen gasförmigen Körpern zu ähnlichen allgemeinen Resultaten wie die der genannten Theorien führen würde.

Aus diesem Grunde erstreckte ich meine Untersuchungen auf die flüchtigen organischen Verbindungen, und ich habe alle Fundamentalwerthe direkt für den gas- oder dampfförmigen Zustand der Körper gemessen. Bekanntlich bildet die Verbrennungswärme organischer Körper die Grundlage der ganzen Arbeit, denn nur sehr wenige chemische Processe zwischen organischen Körpern verlaufen so, dass man sie für eine Untersuchung über die bei der Bildung derselben aus den Elementen stattfindenden Wärmetönungen benutzen kann.

Die Resultate müssen, um vergleichbar zu werden, alle für dieselbe Temperatur und denselben physikalischen Zustand berechnet sein. Da aber nur wenige organische Körper bei niedriger Temperatur gasförmig sind, so war es denn für viele Verbindungen nothwendig, um eine direkte Bestimmung der Verbrennungswärme derselben für den gas- oder dampfförmigen Zustand zu erreichen, dieselbe für höhere Temperatur zu ermitteln, und aus der so gefundenen Verbrennungswärme diejenige zu berechnen, welche der Körper bei etwa 18$^0$ zeigen würde, wenn für den Dampf desselben die für die gasförmigen Körper aufgestellten Gesetze ihre Geltung behalten. Selbstverständlich hätte auch die Temperatur so hoch gewählt werden können, dass alle Verbindungen als gasförmige Körper erscheinen würden; aber ein wesentlicher Unterschied in den abgeleiteten Resultaten würde sich in beiden Fällen nicht ergeben.

Aus der für die gemeinschaftliche Temperatur berechneten Verbrennungswärme folgt dann die Bildungswärme des Körpers; d. h. diejenige Wärmemenge, welche entwickelt wird, wenn der Körper aus seinen Elementen, Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff u. s. w., gebildet wird. Selbstverständlich gilt die Bildungswärme für den Körper im gasförmigen Zustande, und für die Elemente wird der bei 18$^0$ normale Zustand angenommen;

für Kohlenstoff wurde der amorphe gewählt, für welchen die Verbrennungswärme 96960$^c$ beträgt.

Die von mir in dieser Weise untersuchten 120 flüchtige organische Körper, bilden den so zahlreichen Verbindungen der organischen Chemie gegenüber nur einen fast verschwindenden Theil; sie repräsentiren jedoch 20 charakteristische Gruppen, von denen mehrere durch eine recht beträchtliche Anzahl von Gliedern vertreten sind. Ferner haben die Untersuchungen dargethan, dass, ebenso wie die Eigenschaften der Körper aus der Gruppirung der Atome im Molecül abhängig sind und sich deshalb für die Glieder einer homologen Reihe von Körpern in regelmässiger Weise ändern, auch die Bildungswärme der Glieder einer homologen Ruhe von Verbindungen in regelmässiger Weise mit der Zusammensetzung der Verbindung sich ändert. Wenn die Gesetze dieser Aenderung einmal erkannt sind, so kann die Bildungswärme für ganze Reihen von Verbindungen aus wenigen Daten berechnet werden, ebenso wie die Eigenschaften und die Zusammensetzung homologer Körper aus denjenigen einiger wenigen Beobachtungen, und dadurch erhalten dann die erreichten Resultate eine weit grössere Tragweite, als man aus der geringen Anzahl der untersuchten Körper für wahrscheinlich halten möchte. Die folgenden Seiten geben eine kurze Uebersicht über die wichtigsten allgemeinen Resultate der Untersuchung.

1) Die Verbrennungswärme steigt in einer Reihe von homologen Verbindungen für jedes folgende Glied um eine fast constante Grösse, durchschnittlich um 157870$^c$.

Der Unterschied in der Zusammensetzung der Glieder einer homologen Gruppe ist $n.CH_2$; die Untersuchung hat dargethan, dass der Unterschied in der Verbrennungswärme durchschnittlich $n.157870^c$ ausmacht; in den 44 benutzten Beispielen liegt der Werth für diese Constante zwischen 155120$^c$ und 159500$^c$. Daraus geht hervor, dass die hinzutretende Atomgruppe $CH_2$ in allen Fällen eine ganz ähnliche Function ausübt; sowohl die gleichförmige Aenderung der übrigen phy-

[k]alischen Eigenschaften als die der Verbrennungswärme lassen
[di]ese erkennen. Indessen, ebenso wie viele andere physikalische
[Co]nstanten sich nicht durchaus unveränderlich zeigen und folg-
[lic]h mehr als eine Annäherung an Constanten aufzufassen sind,
[so] es auch mit der gleichmässigen Zunahme der Verbrennungs-
[wä]rme. Es zeigt sich in den verschiedenen Gruppen von Ver-
[bi]ndungen ein geringer Unterschied; so ist die Zunahme in
[de]r Gruppe der Haloidverbindungen, der Oxyde, der Stick-
[st]off- und der Schwefelverbindungen etwas kleiner als in der
[G]ruppe der Kohlenwasserstoffe, der Alkohole, der Aldehyde,
[K]etone, zusammengesetzten Aether u. a. m., aber der Unter-
[sc]hied beträgt doch nur etwa 1800[c]. Kann diese Constanz
[al]s erwiesen betrachtet werden, so wird man die Verbrennungs-
[so]wie auch die Bildungswärme sämmtlicher Glieder einer Gruppe
[ho]mologer Verbindungen aus derjenigen zweier Glieder, oder
[ga]r näherungsweise aus derjenigen eines einzelnen Gliedes be-
[re]chnen können.

2) Die Atome eines Molecüls reagiren wesentlich nur auf diejenigen, an welchen sie haften; die Bildungswärme desselben ist von der Art der Bindungen abhängig.

Schon der oben besprochene constante Unterschied in der [B]ildungswärme zweier benachbarten Glieder einer homologen [G]ruppe von Verbindungen deutet darauf hin, dass der Einfluss [d]er Atomgruppe $CH_2$ sich nur auf diejenigen Atome erstreckt, [m]it denen sie verknüpft ist; sonst müsste die Aenderung der [B]ildungswärme eine andere werden, wenn die Atomgruppe [C]$H_2$ in ein Sauerstoff oder Chlor enthaltendes Molecül hinein[t]ritt, als wenn es sich einem Kohlenwasserstoffmolecül an[s]chliesst. Die ganze Untersuchung deutet auch, wie ich durch [d]ie zahlreichen Beispiele der vorhergehenden Abschnitte dar[g]ethan habe, darauf hin, dass man für die Berechnung der [B]ildungswärme eines Molecüls wesentlich nur auf die Art der Bindungen zwischen den Atomen zu achten hat, so dass die Bildungswärme des Molecüls sich als die Summe der einzelnen Bindungen in demselben herausstellt. Aber auch hier gilt die

Regel nur als eine Approximation; jedoch wäre es unnütz, schon jetzt die Einfachheit durch hypothetische, nicht sicher constatirte Nebenwirkungen zu stören.

3) Die vier Valenzen des Kohlenstoffatoms sind gleichwerthig.

Die Gleichwerthigkeit der Kohlenstoffvalenzen geht aus mehreren Beobachtungen hervor. Die vier Paraffine, Aethan oder Dimethyl, Propan oder Dimethylmethan, Trimethylmethan und Tetramethylmethan, können aus dem Methan in der Art entstanden gedacht werden, dass die vier Atome Wasserstoff desselben nach und nach alle durch Methyl, $CH_3$, ersetzt werden. Die Aenderung der Verbrennungswärme, folglich auch der Bildungswärme, ist für jede Substitution dieselbe (vgl. Seite 270), und so wird die Verbrennungswärme, wenn alle vier Atome Wasserstoff des Methans durch die Atomgruppe $CH_3$ ersetzt worden sind, um 4.158560$^c$ wachsen, während die Substitution von einem, zwei oder drei Atomen Wasserstoff des Methans durch $CH_3$ die Verbrennungswärme um 158510$^c$, 2.158115$^c$ und 3.158110$^c$ erhöht. Dieses Verhalten zeigt deutlich, dass jede der vier Atomgruppen mit derselben Stärke gebunden wird oder dass die vier Valenzen des Kohlenstoffs gleichwerthig sind.

So findet man denn auch für die isomeren Chloride, Aethylenchlorid und Aethylidenchlorid, Allylchlorid und Monochlorpropylen, gleichgrosse Bildungswärme, obgleich sie durch Substitution verschiedener Wasserstoffatome des Aethans oder Propylens durch Chlor entstehen.

Während aus den Kohlenwasserstoffen keine Ungleichheit in den Valenzen des Kohlenstoffs sich nachweisen lässt, könnte man vielleicht geneigt sein, aus der Bildungswärme des Alkohols eine solche Ungleichheit abzuleiten; denn die secundären Alkohole zeigen eine etwas grössere Bildungswärme als die ihnen isomeren primären, und noch grösser ist der Unterschied für das tertiäre Trimethylcarbinol. In den Alkoholen ist aber das Verhältniss nicht so einfach wie in den Kohlenwasserstoffen, weil Sauerstoff in die Verbindung eingeht, und eben dieser Körper hat eine, diejenige aller anderen Körper

weit übersteigende, starke Affinität zum Kohlenstoff. Wahrscheinlich kann eine geänderte Lage der Kohlenstoffatome diese unter den Einfluss des Sauerstoffs bringen, der dann bei den tertiären Alkoholen, in welchen der Sauerstoff die am meisten centrale Stellung hat, auch den grössten Werth erreichen würde (vgl. Seite 288).

4) Die Spaltung des amorphen Kohlenstoffs in Atome erfordert eine Wärmemenge von $38380^c$ für jedes isolirte Atom; die Verbrennungswärme eines isolirten Kohlenstoffatoms beträgt $135340^c$.

Sind die Valenzen des Kohlenstoffs gleich gross und sind folglich die beiden Sauerstoffatome der Kohlensäure gleich stark gebunden, so würde die Bildungswärme der Kohlensäure das Doppelte derjenigen des Kohlenoxyds werden, wenn nicht ein Theil der Wärme zur Abspaltung eines Atoms Kohlenstoff aus dem amorphen Kohlenstoff verwendet würde. Da nun die Bildungswärme des Kohlenoxyds und der Kohlensäure bei constantem Volumen resp. $96960^c$ und $29290^c$ ausmacht, so wird die auf ein Atom Kohlenstoff fallende Spaltungswärme des amorphen Kohlenstoffs, welche durch $d$ bezeichnet wird, aus der Gleichung

$$96960^c + d = 2\,(29290^c + d),$$

folgen; man findet für $d$ den Werth $38380^c$. Die Verbrennungswärme eines isolirten Kohlenstoffatoms oder eines als Bestandtheil einer gasförmigen Verbindung auftretenden wird dann $135340^c$, nämlich um $38380^c$ grösser als die Verbrennungswärme des amorphen Kohlenstoffs.

5) Die durch die Bindung von Wasserstoff an Kohlenstoff erzeugte Wärmemenge beträgt für jedes Molecül Wasserstoff $2 . 15000^c$.

Addirt man zu der Bildungswärme der Verbindungen bei constantem Volumen für jedes Kohlenstoffatom des Molecüls $38380^c$, so folgt die Wärmetönung, welche eintreten würde,

wenn die Bildung der Verbindung durch isolirte Kohlenstoffatome stattfände. Ich bezeichne die auf isolirte Kohlenstoffatome reducirte Bildungswärme schlechthin als die reducirte Bildungswärme. Dieselbe ist für Methan 21170 + 38380° oder 59550° und entsteht ausschliesslich durch die Bindung der vier Wasserstoffatome des Methans, die jedoch vor der Bildung desselben als zwei Molecüle zugegen waren. Die Wärmetönung beträgt folglich für jedes Wasserstoffatom 14888°. Diesen oft zu benutzenden Werth bezeichne ich mit *r*; er giebt nicht die Wärme der Bindung des Wasserstoffatoms durch Kohlenstoff, sondern denselben um die Hälfte der unbekannten Bildungswärme des Wasserstoffmolecüls, *h h*, vermindert. Aus einer grösseren Angabe von Verbindungen abgeleitet, stellt sich *r* abgerundet gleich 15000° heraus.

6) Die der einfachen und der doppelten Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen entsprechende Wärmemenge ist fast gleich gross und liegt je nach der Art der Verbindungen zwischen 14000 und 15000°. Die der sogenannten dreifachen Bindung entsprechende Wärmemenge ist gleich Null zu setzen.

Eine Vergleichung der Verbrennungswärme zweier Verbindungen, deren Molecül nur um ein Atom Kohlenstoff sich unterscheiden, zeigt, dass die Einführung eines Atoms Kohlenstoff in ein gesättigtes Molecül, wodurch dasselbe in ein ungesättigtes, analog gebautes übergeht, die Verbrennungswärme des Molecüls um 121090° erhöht. Da durch das Eintreten eines Atoms Kohlenstoff in die gesättigte Verbindung die Anzahl der Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen um eine sogenannte doppelte Bindung vermehrt wird, so ist die gefundene Erhöhung der Verbrennungswärme um die Wärmetönung der doppelten Bindung niedriger als die eines isolirten Kohlenstoffatoms. Nun fanden wir für den letzten Werth 135340°, folglich wird die Wärmetönung der doppelten Bindung 14250°.

Wenn von der reducirten Bildungswärme des Aethans, Propans, Butans, Pentans u. s. w. der auf die Bindung der

Wasserstoffatome fallende Antheil der Bildungswärme abgezogen wird, d. h. resp. 6, 8, 10 und 12 × 15000^c, so wird der Rest den Einfluss der Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen angeben, und man findet dann resp. 14160, 2.14255, 3.14550 und 4.14210^c. Der Mittelwerth dieser wenig von einander abweichenden Zahlen wird 14290^c und drückt die Wärmetönung der einfachen Bindung zweier Kohlenstoffatome aus. Wollte man denselben Werth aus der Bildungswärme des Benzols ableiten, so hätte man für die sechs Atome Wasserstoff 90000^c abzuziehen, und würde der Rest 126610^c die Wärmetönung der neun einfachen Bindungen des Benzols sein; diejenige eder einfachen Bindung wird folglich 14068^c, welcher Werth nit dem aus den Paraffinen abgeleiteten gut übereinstimmt. Da wir für die doppelte Bindung zwischen Kohlenstoffatomen ber 14250^c fanden, so wird die Wärmetönung der einfachen nd der doppelten Bindung zweier Kohlenstoffatome gleich zu etzen sein.

Ganz anders ist es mit der sogenannten dreifachen Binung zweier Kohlenstoffatome; aus der Bildungswärme des cetylens, Allylens, Dipropargyls folgt, dass die derselben entprechende Wärmetönung nur unbedeutend von Null nach beien Seiten abweicht und deshalb gleich Null gesetzt werden arf. Die grosse Zersetzbarkeit der dreifache Bindungen entaltenden Molecüle spricht für die labile Gleichgewichtslage der Kohlenstoffatome in diesem Falle.

7) Aromatische Verbindungen enthalten keine doppelte Bindungen im Benzolkern; die sechs Kohlenstoffatome desselben sind durch neun einfache Bindungen verknüpft.

Da die beiden Radikale, Phenyl und Aethyl, eine gleich grosse Zahl von Wasserstoffatomen enthalten, so wird der Unterschied zwischen der Bildungswärme von Phenyl- und Aethylverbindungen bei analoger Constitution allein aus dem Unterschiede der Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen abzuleiten sein. Nun folgt aus den experimentellen Daten:

| Verbindung | Reducirte Bildungswärme | Unterschied |
|---|---|---|
| Benzol | 216610$^c$ | 112450$^c$ |
| Aethan | 104160 | |
| Phenylmethyläther | 282490 | 110930 |
| Aethylmethyläther | 171560 | |
| Phenol | 246910 | 113130 |
| Aethylalkohol | 133780 | |
| Phenylchlorid | 217900 | 111590 |
| Aethylchlorid | 106310 | |

Der Unterschied der Bildungswärme ist durchschnittlich 112700$^c$ und entspringt aus der ungleichen Zahl oder Art der Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen. Da das Aethylradikal eine einfache Bindung enthält, so wird der Unterschied zwei einfache und drei doppelte Bindungen ausmachen, insofern das Phenylradikal drei einfache und drei doppelte enthält; da nun ferner einfache und doppelte Bindungen zwischen zwei Kohlenstoffatomen gleich grosse Wärmetönung geben, so würde dieselbe für jede Bindung 22540$^c$ betragen. Wenn dagegen neun einfache Bindungen im Radikal Phenyl angenommen werden, so wird der Unterschied gleich acht einfachen Bindungen, und man findet dann für jede Bindung 14088$^c$. Nun ist der Werth der einfachen oder doppelten Bindungen gleich 14200$^c$, folglich ist die erste Annahme unzulässig, und das Radikal Phenyl, sowie das Benzol und die aus demselben abgeleiteten Verbindungen, enthalten demgemäss neun einfache Bindungen. Nur für eine der untersuchten Verbindungen, nämlich das Amin (Anilin), entfernt sich die Bildungswärme um 118560$^c$ von derjenigen der Aethylverbindungen, d. h. um 5860$^c$ mehr als in den besprochenen Beispielen, aber Anilin und Aethylamin haben nicht dieselbe Constitution (vgl. Seite 328).

8) Pyridin und Thiophen enthalten keine doppelte Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen, sondern resp. sieben und fünf einfache Bindungen.

Der bisherigen Annahme zufolge sollte Pyridin zwei einfache .d zwei doppelte Bindungen haben, das Thiophen dagegen eine ıfache und zwei doppelte, und die beiden Verbindungen werden s Benzol betrachtet, in welchem resp. eine Gruppe CH durch n Atom Stickstoff oder zwei Gruppen CH durch ein Atom :hwefel ersetzt sind. Aus der Verbrennungswärme der beiden örper folgt, dass sie keine doppelte Bindungen enthalten, ndern wie Benzol als gesättigte Körper mit der grösstmög- :hen Zahl Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen ver- hen sind, im Pyridin sieben und im Thiophen fünf. Diese erbindungen entsprechen höchst wahrscheinlich zweien, noch cht dargestellten Kohlenwasserstoffen $C_5 H_6$ und $C_4 H_6$, d. h. nem Penton und einem Butin mit völlig gesättigtem Molecül, elche mit Benzol, Aethan und einem gesättigten Trimethylen ne Reihe von sechs Atome Wasserstoff enthaltenden ge- ıttigten Kohlenwasserstoffen bilden würden, deren Kohlen- offatome durch resp. 1, 3, 5, 7 und 9 einfachen Bindungen ›rknüpft wären (vgl. S. 332 u. 342).

9) Die Bildungswärme sowie die Verbrennungswärme sämmtlicher Kohlenwasserstoffe, deren Constitution bekannt ist, lässt sich nach gemeinschaftlichen Formeln berechnen.

Die Bildungswärme der Kohlenwasserstoffe folgt aus der ahl der Wasserstoffatome, der Kohlenstoffatome und der ein- achen und doppelten Bindungen zwischen den letzteren; der Einfluss der dreifachen Bindungen ist bekanntlich gleich Null. So wird die Bildung der Verbindung $C_a H_{2b}$ aus amorphem Kohlenstoff und molecularem Wasserstoff eine Wärmemenge geben, die durch die Formel

$$(C^a, H^{2b}) = b\,.\,30000^c + n\,.\,14200^c - a\,.\,38380^c$$

ausgedrückt werden kann; $n$ bezeichnet die Summe der ein- achen und doppelten Bindungen, und die berechnete Bildungs-

wärme gilt für den gas- oder dampfförmigen Zustand der Verbindung bei einer Temperatur von 18° und constantem Volumen. Im Einklang hiermit wird dann die Verbrennungswärme des Körpers ebenfalls als Gas oder Dampf von 18° verbrannt,

$$f.C_aH_{2b} = a.135340^c + b.37780^c - n.14200^c + 580^c,$$

und aus dieser kann man dann in bekannter Weise die Verbrennungswärme der flüssigen und festen Verbindungen berechnen (vgl. Seite 274 ff.).

10) Isomere Kohlenwasserstoffe zeigen nur dann ungleich grosse Bildungs- und Verbrennungswärme, wenn sie eine ungleich grosse Zahl von einfachen (oder doppelten) Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen enthalten.

Aus der oben angegebenen Formel für die Bildungswärme der Kohlenwasserstoffe geht hervor, dass diese, bei gleicher Anzahl von Kohlen- und Wasserstoffatomen, nur von $n$ d. h. von der Anzahl einfacher und doppelter Bindungen der Kohlenstoffatome abhängig ist. Folglich werden isomere Paraffine eine gleich grosse Bildungswärme zeigen und ebenso alle anderen gesättigte isomere Kohlenwasserstoffe, wie für die aromatischen Verbindungen, Pseudocumol und Mesitylen, nachgewiesen; in diesen Fällen kann die Verbrennungswärme oder die aus derselben abgeleitete Bildungswärme keinen Aufschluss für die Gruppirung der Kohlenstoffatome geben. So kann zwischen normalem Pentan und Tetramethylmethan nicht entschieden werden, da sie beide vier einfache Bindungen enthalten; auch lässt sich durch die Verbrennungswärme des Benzols nicht feststellen, ob dasselbe z. B. sechs Gruppen CH oder nur vier Gruppen CH, eine Gruppe $CH_2$ und ein vierfach gebundenes Kohlenstoffatom umfasst; dagegen wird festgestellt, dass dasselbe ein gesättigtes Molecül mit neun einfachen Bindungen ist. Es lässt sich denn auch in anderen Beispielen entscheiden, ob die Verbindung eine gesättigte ist, oder sogenannte doppelte und dreifache Bindungen enthält. So wird das gesättigte Molecül $C_4H_8$ mit vier einfachen Bindungen eine um 14200$^c$ geringere Verbrennungswärme als das Butylen mit zwei einfachen und einer doppelten Bindung

arbieten; aber über die Stellung der doppelten Bindung, ob —C=C—C oder C=C—C—C, entscheidet die Verbrennungswärme nicht. Da das Dipropargyl drei einfache und zwei dreifache Bindungen hat, so wird seine Verbrennungswärme, mit der Erfahrung übereinstimmend, um 6.14200[c] grösser als die des mit demselben isomeren Benzols; aber viele andere isomere Kohlenwasserstoffe $C_6H_6$ sind möglich, deren Verbrennungswärme um 1, 2, 3, 4, 5 mal 14200[c] grösser als die des Benzols sein würde (vgl. Seite 273).

11) **Die Spaltungswärme des Stickstoff- und Sauerstoffmolecüls, des gasförmigen Jod- und Kohlenstoffmolecüls beträgt** resp. 13020[c], 26320[c], 27940[c] **und** 14200[c].

Aus den experimentellen Untersuchungen von **Berthelot** und **Ogier**, sowie aus den Berechnungen von L. **Boltzmann** über die Dissociation des Untersalpetersäuregases folgt, dass die vollständige Dissociation eine Wärmemenge von 13020[c] für ein Molecül $N_2O_4$ bei constantem Volumen erfordert. Wird nun die Constitution der Untersalpetersäure als

$$\begin{matrix} O \\ | \\ O \end{matrix}\!>\!N—N\!<\!\begin{matrix} O \\ | \\ O \end{matrix} \quad \text{oder} \quad \begin{matrix} O—N—O \\ |\quad|\quad| \\ O—N—O \end{matrix}$$

aufgefasst, und macht man ferner die Annahme, dass zwei Stickstoffatome, ebenso wie zwei Kohlenstoffatome, nur eine Art von Bindung unter Wärmeentwicklung haben, so wird die Spaltungswärme der Untersalpetersäure auch diejenige des Stickstoffmolecüls. Da nun die Bildungswärme des nicht dissociirten Molecüls der Untersalpetersäure nach meinen Versuchen bei constantem Volumen

$$(N^2, O^4) = -3810^c$$

beträgt, so folgt für diejenige des Stickstoffdioxyds

$$(N, O^2) = -8415^c.$$

Wird ferner die Constitution des letzteren als

$$N\!<\!\begin{matrix} O \\ | \\ O \end{matrix}$$

aufgefasst, und wird für zwei Stickstoffatome oder zwei Kohlenstoffatome sowie auch für zwei Sauerstoffatome nur eine Bindungswärme angenommen, so ergiebt sich aus einer Vergleichung der Bildungswärme des Stickstoffdioxyds mit derjenigen des Stickstoffoxyds

$$(N, O) = -21575^c,$$

dass die Spaltungswärme des Sauerstoffmolecüls das Doppelte des Unterschiedes dieser Werthe oder 26320c wird.

Da ausserdem L. Boltzmann für die Dissociationswärme des Jodmolecüls bei constantem Volumen den Werth 27940c berechnet hat, und da die Bindungswärme zweier Kohlenstoffatome, wie weiter oben angeführt, nicht den Werth der einfachen Bindung oder 14200c übersteigt, so folgt für die Bildungswärme der Molecüle der vier Elemente

| | | |
|---|---|---|
| Stickstoff | $n.n =$ | $13020^c$ |
| Sauerstoff | $o.o =$ | $2.13160$ |
| Kohlenstoff | $c.c =$ | $14200$ |
| Jod | $j.j =$ | $2.13970,$ |

welche Werthe darauf hinweisen, dass die Bildungswärmen der Molecüle der Elemente Multipla einer constanten Grösse sind.

## 12) Die Wärmetönung der Bindung zwischen Kohlenstoff- und Stickstoffatomen ändert sich mit der Art der Bindung.

Der gewöhnlichen Auffassung zufolge kann Stickstoff in den verschiedenen Verbindungen als einfach, doppelt oder dreifach an Kohlenstoff gebunden auftreten. Für isolirte Atome berechnet folgt

| | | |
|---|---|---|
| aus den Aminen | $c.n =$ | $2410^c$ |
| aus dem Cyan | $c:n =$ | $5530$ |
| aus den Nitrilen | $c\vdots n =$ | $7810.$ |

Diese Werthe verhalten sich annähernd wie 1:2:3, und man kann sie vielleicht als Multipla von 2600c, d. h. $\frac{1}{5}$ der Bildungswärme des Stickstoffmolecüls ansehen.

13) Die sogenannten Nitroverbindungen der Paraffine, wie Nitromethan und Nitroäthan enthalten nicht die Atomgruppe $NO_2$.

Aus den bisherigen Entwicklungen geht hervor, dass die ildungswärme des Stickstoffdioxyds, $NO_2$, gleich $-8415^c$ ist; äre nun die Constitution des Nitromethans $H_3C.NO_2$, so ürde der Unterschied zwischen der Bildungswärme desselben nd $3r$ oder $45000^c$ die Bildungswärme der Atomgruppe $C.NO_2$ eben; man findet so aus Nitromethan und Nitroäthan resp. 0820$^c$ und $12700^c$, durchschnittlich $11760^c$. Wird von diesem Verth die Bildungswärme des Stickstoffdioxyds abgezogen, so olgt $20175^c$ für die Bindung des Stickstoffatoms durch ein Kohlenstoffatom; dieser Bindung entspricht aber nur eine Värmetönung von $2600^c$. Wird dagegen die Nitroverbindung ls ein substituirter Alkohol, z. B. $HO.CH_2.NO$ betrachtet, o stimmt die Bildungswärme desselben mit der berechneten, ind so wird auch die Eigenschaft der Nitroverbindungen und hrer Substitutionsproducte sich in ungezwungener Weise erklären, während die gewöhnlich angenommene Molecularformel, $H_3C.NO_2$, gewisse Schwierigkeiten darbietet (vgl. Seite 337 ff.).

14) Die Bildungswärme der Amine deutet auf eine ungleiche Constitution der fetten und der aromatischen Amine.

Die Untersuchung führt zu der Annahme, dass der Stickstoff als fünfwerthig in den Aminen der Paraffine auftritt, nd dass diese primären Amine als Verbindungen von Amnoniak mit zweiwerthigen Radikalen aufzufassen sind, z. B. Iethylamin als $H_2C:NH_3$, während Anilin, Allylamin, Piperidin ich als $R.NH_2$ herausstellen; die secundären und tertiären mine entstehen dann durch Substitution vom Wasserstoff des mmoniaks. Sollte aber Methyl-, Diäthyl- und Triäthylamin us dem Ammoniak durch successive Substitution des Wasserstoffs entstehen, so müsste die Bildungswärme des Ammoniaks m eine constante Grösse für jede Substitution wachsen; der ersuch giebt aber eine Zunahme von $35450^c$, $40980^c$ und

40930ᶜ, woraus folgt, dass Methylamin nicht aus dem Ammoniak in derselben Weise entsteht, wie die beiden andern aus dem Methylamin. Da nun die Bildungswärme des Methylamins gleich der Summe derjenigen des Ammoniaks und des Methylens ist, vermehrt um die doppelte Bindung des Kohlenstoff- und Stickstoffatoms, so wird die für Methylamin angenommene Constitution $H_2C:NH_3$ wahrscheinlich (vgl. Seite 324 und 328).

Die primären Amine der aromatischen Körper und die secundären der Fettkörper würden dann die Atomgruppe $CNH_2$ haben, und das in gewissem Sinne ähnliche Verhalten der beiden Gruppen von Körpern gegen salpetrige Säure, welches doch wesentlich verschieden von demjenigen der primären Amine der Paraffine ist, lässt sich als eine Folge ähnlicher Constitution betrachten.

Die Bildungswärme der primären Amine ist höher als diejenige der ihnen isomeren secundären und tertiären, wie es die ungleiche Bindung der Atome verlangt.

15) **Die Aldehyde enthalten, wie die Säuren, die Atomgruppe COH; die Bildungswärme dieser Atomgruppe ist 65400ᶜ; die Bindungswärme des an Kohlenstoff doppelt gebundenen Sauerstoffs der Ketone, der Säuren, der Anhydride und der zusammengesetzten Aether beträgt 54250ᶜ.**

Die Bildungswärme der Aldehyde ist geringer als diejenige der ihnen isomeren Ketone, was auf eine ungleiche Constitution hinweist; wird die Constitution der Ketone als R.CO.R' angenommen, so wird die der Aldehyde R.COH. Wenn nun von der Bildungswärme der Ketone der auf die Kohlenstoff- und Wasserstoffatome fallende Antheil der Bildungswärme abgezogen wird, so folgt für die Atomgruppe C:O der Ketone die Bildungswärme 54250; in gleicher Weise folgt aus der Bildungswärme der Aldehyde 65400ᶜ für die Bildung der Atomgruppe COH. Die Säuren enthalten beide Atomgruppen, und so sollte der auf die Carboxylgruppe der Säuren, HO.C:O,

fallende Antheil der Bildungswärme die Summe der beiden Werthe oder 119650[c] betragen; aus der experimentellen Untersuchung über Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure folgt 119960[c] als Mittelwerth, was die Annahme bestätigt.

In den zusammengesetzten Aetherarten, so wie in den Säureanhydriden findet eine andere doppelte Bindung eines Sauerstoffatoms statt, nämlich die Bindung C.O.C. So haben wir im Dimethylcarbonat die Gruppirung $H_3C.O.CO.O.CH_3$; hier ist dann die Gruppe C.O.C zweimal, die Gruppe C:O einmal zugegen; aus der Bildungswärme des Dimethyl- und Diäthylcarbonats folgt nun für die Atomgruppe C.O.CO.O.C eine Wärmetönung von resp. 161500[c] und 162810[c] oder durchschnittlich 3.54052[c]. Man schliesst daraus, dass die doppelte Bindung des Sauerstoffs der Atomgruppen C:O und C.O.C derselben Wärmetönung entspricht. Die Untersuchung über die zusammengesetzten Aether der fetten Säuren, welche die Atomgruppe O:C.O.C enthalten, ergiebt für die Bildung derselben 2.52740[c], und so findet man denn auch für die drei Atome Sauerstoff enthaltende Gruppe O:C.O.C:O des Essigsäureanhydrids eine Wärmemenge von 3.55310[c] (vgl. S. 362).

Beachtenswerth ist, dass Aethylacetat sich bezüglich der Bildungswärme so weit von andern Aethern entfernt, dass man geneigt wird, demselben eine besondere Constitution beizulegen (vgl. Seite 307).

16) Primäre Alkohole zeigen eine niedrigere Bildungswärme als secundäre und tertiäre.

Der secundäre Isopropylalkohol zeigt eine um 5310[c] grössere Bildungswärme als der primäre Propylalkohol; der tertiäre Trimethylcarbinol eine um 17150[c] grössere als der primäre Isobutylalkohol. Die Bildungswärme der primären Alkohole unterscheidet sich durch eine constante Grösse, etwa 29500[c], von derjenigen der Kohlenwasserstoffe, und so wird denn die Bildungswärme der Atomgruppe COH der primären Alkohole 44500[c]. Bemerkenswerth ist es, dass auch die Gruppe COH des Phenols dieselbe Bildungswärme besitzt; dagegen wird im

tertiären Trimethylcarbinol der Gruppe COH eine Bildungswärme von 61610$^c$ entsprechen. Für das zweiatomige Aethylenglycol wird die Wärmetönung jeder Gruppe COH gleich 50855$^c$ und fällt also ganz mit dem für den Isopropylalkohol gefundenem Werthe 50770$^c$ zusammen (vgl. S. 288 ff).

17) **Die Bindung des Sauerstoffatoms der einfachen und gemischten Aether erzeugt eine Wärmemenge, die derjenigen zweier Wasserstoffatome gleichkommt. Das Aethylenoxyd ist als Dimethylenäther aufzufassen.**

Wenn von der Bildungswärme der acht untersuchten einfachen und gemischten Aether der Radicale Methyl, Aethyl, Allyl, Phenyl, Propargyl und Methylen, der auf die gegenseitige Bindung von Kohlenstoffatomen fallende Antheil ausgeschieden wird, so zeigt sich der Rest proportional der um zwei vermehrten Anzahl der Wasserstoffatome im Molecül. Die gemeinschaftliche Constante wird 15757$^c$ und giebt die Bindungswärme des Wasserstoffatoms; sie ist hier, wie in den Haloid- und einigen anderen Verbindungen, etwas grösser als der aus den Kohlenwasserstoffen abgeleitete Werth 15000$^c$, welcher auch in den Alkoholen, Aldehyden, Ketonen u. s. w. vorgefunden wird (vgl. Seite 295). Die Bildungswärme der Atomgruppe C.O.C dieser Aether beträgt folglich 31514$^c$ und ist beträchtlich geringer als diejenige des doppelt gebundenen Sauerstoffs der zusammengesetzten Aether, Aldehyde, Ketone und Säuren, für welche wir sowohl für die Gruppe C.O.C als für C:O etwa 54250$^c$ fanden (vgl. S. 361).

Wenn die Constitution des Aethylenoxyds als $H_2C.O.CH_2$ d. h. als Dimethylenäther aufgefasst wird, so stimmt seine Bildungswärme 6.15663$^c$ ganz mit derjenigen des Dimethyläthers 8.15619$^c$, sowie auch mit derjenigen der andern Aether überein. Die gewöhnlich angenommene Formel, die gleichzeitig eine Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen voraussetzt, würde für die Bindung des Sauerstoffs einen um 14200$^c$ geringeren Werth als derjenige des Sauerstoffs in den übrigen Aethern geben.

18) **Die Bindung von Chlor, Brom und Jod an Kohlenstoff entwickelt in den monosubstituirten Verbindungen eine Wärme von resp. 13360$^c$, 5920$^c$ und —5900$^c$ für ein Atom der gasförmigen Halogene.**

Die Bindungswärme der drei Halogene erinnert an die ldungswärme der Wasserstoffverbindungen derselben, die unter ›ichen Umständen 22000$^c$, 12260$^c$ und $-610^c$ beträgt. Die finität zum Kohlenstoff ist jedoch beträchtlich geringer als › zum Wasserstoff. Der für die Bindung von Jodgas an ›hlenstoff gefundene stark negative Werth —5900$^c$ deutet loch nicht darauf hin, dass die Affinität thatsächlich negativ ; denn die wahre Affinität zwischen Kohlenstoff und Jod- ›men ist $-5900^c + \frac{1}{2} jj$, d. h. um die halbe Wärmemenge össer, die zur Spaltung des Jodmolecüls erforderlich ist; für tztere fand L. Boltzmann 2.13970$^c$, und mit Anwendung dieser hl würde sich für die absolute Bindungswärme zwischen Kohlen- ›ff- und Jodatomen den positiven Werth 8070$^c$ ergeben.

Aus der Bildungswärme der mehrere Chloratome enthalten- n Verbindungen scheint hervorzugehen, dass die vier Chlor- ›me, die ein Kohlenstoffatom zu binden vermag, eine etwas gleiche Wärmeentwicklung geben und zwar zwei je 13500$^c$ d zwei andere je 16500$^c$. Fernere Untersuchungen mögen tscheiden, ob diese Beobachtung als ein Hinweis auf einen rschiedenen Werth der Kohlenstoffvalenzen gelten muss, oder dieselbe von einer Nebenwirkung, wie die zweier Chloratome f einander, herrührt.

---

## IV.

## ›leuchtung der chemischen Processe organischer örper vom Standpunkte der Thermochemie aus.

---

„Wenn eine Verbindung durch einen andern Körper, einfach oder zusammengesetzt, zersetzt wird, so dass sich dadurch neue Verbindungen bilden, oder vorher gebundene

Körper aus ihren Verbindungen ausgeschieden und durch andere vertreten werden, dann geschieht dieses aus dem Grunde, weil sich dadurch stärkere Affinitäten befriedigen; denn in der Chemie gilt das Recht des Stärkeren, die stärkeren Affinitäten werden sich stets geltend machen."

„Um aber die schwächeren Affinitäten zu überwinden ist ein geringerer Kraftaufwand erforderlich als die Grösse der Kraft, welche sich durch Befriedigung der stärkeren Affinitäten entwickelt; es muss also bei eintretender Zersetzung eine Entwicklung von Kraft stattfinden."

Diese meinem ersten thermochemischen Abhandlungen vom Jahre 1853 und 1854 (vgl. Poggendorff's Annalen Bd. 92 Seite 35) entlehnten Sätze finden eine ausgedehnte Anwendung auf die chemischen Processe der organischen Körper; denn wegen der grossen Zersetzbarkeit der meisten organischen Verbindungen in höheren Temperaturen müssen diese chemischen Processe gewöhnlich bei niedrigen Temperaturen vorgenommen werden, so dass eine Ueberführung von äusserer Arbeitsmenge in potentielle Energie nur selten eintreten kann. Deshalb wird denn auch eine Vergleichung der Bildungswärme der reagirenden Körper mit derjenigen der Producte zu dem Schluss führen, dass der Process von einer Wärmeentwicklung begleitet wird; der Process ist eine Befriedigung der stärkeren Affinitäten auf Kosten der schwächeren, und die dadurch entbundene Energie wird als Wärmeentwicklung beobachtet.

Die Resultate meiner experimentellen Untersuchungen über die organischen Körper geben ein reichhaltiges Material zur Prüfung der aufgestellten Grundsätze, und ist auch dasselbe dadurch besonders für eine solche Untersuchung geeignet, weil die Bildungswärme zahlreicher Verbindungen für denselben physikalischen, und zwar für den gasförmigen Zustand darin bestimmt ist.

Im folgenden Abschnitte werde ich eine Reihe von chemischen Processen, in welchen organische Körper gebildet und zersetzt werden, einer Betrachtung vom Standpunkte der Thermochemie aus unterwerfen. Die Grundlage derselben wird die auf experimentellem Wege gefundene und auf constantes Volumen der reagirenden gasförmigen

Körper und der Producte berechnete Bildungswärme der Verbindungen bilden; es sind die in der letzten Spalte der Tabellen S. 221—233 enthaltenen Werthe, die sich auch in den Tabellen No. 15—25 in der mit $p$ bezeichneten Spalte wiederfinden. Für die Bildungswärme des Wassers als gasförmig bei 18° setzte ich 57640$^c$.

---

## 1. Reaction der Halogene auf gesättigte Kohlenwasserstoffe.

a. Chlor. Wenn Chlor auf einen gesättigten Kohlenwasserstoff reagirt, so findet eine Substitution von Wasserstoff durch Chlor statt, wobei sich gleichzeitig Chlorwasserstoff bildet. Da in diesem Falle eine Zersetzung des Kohlenwasserstoffs unter gleichzeitiger Bildung des Chlorids und Chlorwasserstoffs eintritt, so muss die Wärmetönung der Reaction der Unterschied zwischen der Bildungswärme der Producte und derjenigen des zersetzten Kohlenwasserstoffs sein. Für die Reaction von Chlor auf Methan wird alsdann die Reactionswärme aus der Formel

$$(C, H^3, Cl) + (H, Cl) - (C, H^4) = V$$

folgen, und man findet mit Benutzung der entsprechenden Werthe

$$V = 21970^c + 22000^c - 21170^c = 22800^c;$$

die Reaction verläuft demnach mit recht beträchtlicher Wärmeentwicklung, die jedoch wegen der Langsamkeit der Reaction nicht unmittelbar beobachtet wird.

In derselben Weise wird nun die Reactionswärme für andere Kohlenwasserstoffe berechnet. Die folgende Tabelle enthält in der zweiten Spalte die Bildungswärme des zu zersetzenden Kohlenwasserstoffs $C_a H_b$, in der dritten diejenige der sich bildenden Chlorverbindung $C_a H_{b-1} Cl$ und in der letzten Spalte die Wärmetönung der Reaction.

| $C_nH_h$ | $(C^n, H^h)$ | $(C^n, H^{h-1}, Cl)$ | $V$ |
|---|---|---|---|
| Methan | 21170^c | 21970^c | 22800^c |
| Aethan | 27400 | 29550 | 24150 |
| Propan | 33370 | 36020 | 24650 |
| Trimethylmethan | 41830 | 43050 | 24920 |
| Benzol | —13670 | —12380 | 23290 |

Die Zahlen der letzten Spalte zeigen, dass die Reaction von Chlor auf die gesättigten Kohlenwasserstoffe sich unter Wärmeentwicklung vollzieht; die gefundenen Werthe sind nur wenig von einander verschieden, doch findet in der Gruppe der Paraffine ein regelmässiges Wachsen deshalb statt, weil in der Gruppe der Chloride die Bildungswärme etwas stärker mit dem Moleculargewicht zunimmt, als in derjenigen der Kohlenwasserstoffe (vergl. Seite 281).

Durch die Reaction von Chlor auf die entstandenen Chloride findet eine weitere Substitution von Wasserstoff statt, und zwar bleibt der Charakter der Reaction unverändert, denn für jedes eintretende Atom Chlor bildet sich ein Molecül Chlorwasserstoff. Die Reactionswärme wird deshalb auch gleich gross in den nach einander folgenden Substitutionen, nur von der geringen Aenderung der Bindungswärme der Chloratome beeinflusst (vergl. Seite 284). So wird ein Molecül Methylchlorid durch zwei Molecüle Chlor in ein Molecül Chloroform und zwei Molecüle Chlorwasserstoff übergeführt unter einer Wärmeentwicklung von

$$(C, H, Cl^3) + 2(H, Cl) - (C, H^3, Cl) = V$$
$$23530^c + 44000^c - 21970^c = 2 . 22780^c.$$

Ebenso würde aus Chloroform und Chlor Kohlenstofftetrachlorid und Chlorwasserstoff mit einer Wärmeentwicklung von

$$(C, Cl^4) + (H, Cl) - (C, H, Cl^3) = V$$
$$20450^c + 22000^c - 23530^c = 18920^c$$

gebildet werden.

Benzol verhält sich in der besprochenen Reaction wie die Paraffine, und Phenylchlorid bildet sich, der obenstehenden Tabelle

ufolge, unter einer Wärmetönung von $23290^c$; doch kann Chlor auch noch in anderer Art auf Benzol reagiren und sogenannte Additionsproducte geben, d. h. Chlor direkt aufnehmen, ohne Wasserstoff abzugeben. Die Aufnahme von Chlor wird dann nur dadurch möglich, dass für jedes Molecül Chlor eine Bindung des Benzols gelöst wird; die dazu erforderliche Wärmemenge wird aber die durch die Bindung des Chlors an die Kohlenstoffatome erzeugte vermindern. Da die letzte Grösse für jedes Atom Chlor $13660^c$ ausmacht, diejenige der einfachen Bindung $13960^c$, so wird z. B. die Bildung der Verbindung $C_6H_6Cl_6$ aus Benzol und drei Molecülen Chlor von der Wärmetönung

$$(C^6, H^6, Cl^6) = 6 \,.\, 13660^c - 3 \,.\, 13960^c = 3 \,.\, 13360^c$$

begleitet werden. Jedes Molecül Chlor erzeugt dann in dieser Reaction nur $13360^c$, während es in dem Substitutionsprocess $23290^c$ entwickelte. Die Bildungswärme des Benzolhexachlorids wird nach dieser Berechnung für den gasförmigen Zustand

$$(C^6, H^6, Cl^6) = 26410^c;$$

die Verbindung befindet sich aber in einem labilen Gleichgewichtszustand und wird deshalb leicht durch geringe Erwärmung zersetzt, indem sich $C_6H_3Cl_3$ und $3\,HCl$ bilden, und diese Zersetzung verläuft denn auch unter Wärmeentwicklung. Nach den in der Tabelle 16 angegebenen Constanten berechnet, wird nämlich die Bildungswärme des Trichlorbenzols als gasförmig bei $18^0$

$$(C^6, H^3, Cl^3) = -16500^c,$$

und die Zersetzung

$$C_6H_6Cl_6 = C_6H_3Cl_3 + 3\,HCl$$

wird hiernach eine Wärmeentwicklung von $23090^c$ hervorbringen.

In diesen Reactionen sind die Körper als gasförmig reagirend gedacht; sind sie dagegen in einem anderen Zustande zugegen, so wird selbstverständlich auch eine Aenderung in der Reactionswärme eintreten, die jedoch den Charakter derselben nicht ändert; die besprochenen Reactionen vollziehen sich demnach alle mit Wärmeentwicklung.

b. Brom. Eine Zersetzung gesättigter Kohlenwasserstoffe im Sinne der Formel

$$C_a H_b + Br_2 = C_a H_{b-1} Br + H Br$$

wird nur eine geringe Wärmeentwicklung bewirken; die folgende Tabelle enthält die fraglichen Grössen für die Berechnung derselben. Die Werthe gelten alle für Brom als gasförmiger Körper, und ist dann für die Bildungswärme des Bromwasserstoffs

$$(H, Br_{gas}) = 12260^c$$

zu setzen; die Reactionswärme $V$ folgt aus der Formel

$$V = (C^a, H^{b-1}, Br_{gas}) + (H, Br_{gas}) - (C^a, H^b).$$

| $C_a H_b$ | $(C^a, H^b)$ | $(C^a, H^{b-1}, Br_{gas})$ | $V$ |
|---|---|---|---|
| Methan | 21170$^c$ | 14210$^c$ | 5300$^c$ |
| Aethan | 27400 | 21840 | 6700 |
| Propan | 33370 | 29110 | 8000 |

Die Reactionswärme $V$ ist positiv, aber um etwa 17000$^c$ geringer als die entsprechende für Chlor. Bekanntlich ist auch die Reaction schwer hervorzurufen, kann jedoch bei erhöhter Temperatur eintreten.

c. Jod wirkt dagegen nicht auf gesättigte Kohlenwasserstoffe; die Berechnung zeigt, dass eine der besprochenen analogen Reaction von beträchtlicher Wärmeabsorption begleitet sein würde. Die Bildungswärme des Jodwasserstoffs ist für gasfömiges Jod

$$(H, J_{gas}) = -610^c,$$

und man findet aus diesem und den in der folgenden Tabelle enthaltenen Werthen die Reactionswärme $V$ in der mehrmals besprochenen Weise.

| $C_a H_b$ | $(C^a, H^b)$ | $(C^a, H^{b-1}, J_{gas})$ | $V$ |
|---|---|---|---|
| Methan | 21170$^c$ | 2840$^c$ | −18940$^c$ |
| Aethan | 27400 | 9930 | −18080 |

Mit der starken negativen Reactionswärme der gedachten
eaction des Jods auf gesättigte Kohlenwasserstoffe steht das
ichteintreten der Reaction in voller Uebereinstimmung.

Anmerkung. Herr Berthelot hat ebenfalls die Wärme-
nung für die Reaction von Chlor, Brom und Jod auf Methan
nd Aethan aus seinen Beobachtungen über die Bildungswärme
er reagirenden Körper berechnet. Seine Resultate weichen
beträchtlich von den aus meinen Beobachtungen folgenden
Verthen ab, dass die beiden Resultate ganz unvereinbar sind.
Ierrn Berthelot's Resultate (vgl. Compt. rendus **91**, 741
is 742) gelten, wie die meinigen, für den gasförmigen Zu-
tand der Körper und sind in der folgenden Tabelle zusammen-
estellt; sie geben folglich die Wärmetönung für die Reaction
on einem Molecül Methan oder Aethan auf ein Molecül Chlor,
Brom oder Jod, wenn durch dieselbe ein Molecül Methyl- oder
ethylhaloid und ein Molecül Haloidwasserstoff entstehen; alle
Körper als gasförmig angenommen.

| Reaction | Reactionswärme | |
|---|---|---|
| | n. Berthelot | n. Thomsen |
| $CH_4 + Cl_2 = CH_3Cl + HCl$ | 22000ᶜ | 22800ᶜ |
| $CH_4 + Br_2 = CH_3Br + HBr$ | 12100 | 5300 |
| $CH_4 + J_2 = CH_3J + HJ$ | −5100 | −18940 |
| $C_2H_6 + Cl_2 = C_2H_5Cl + HCl$ | 54800 | 24150 |
| $C_2H_6 + Br_2 = C_2H_5Br + HBr$ | 38800 | 6700 |
| $C_2H_6 + J_2 = C_2H_5J + HJ$ | 16300 | −18080 |

Die Abweichung erreicht in der Aethangruppe die Höhe
von etwa 30000ᶜ, in der Methangruppe geht sie von 800 bis
14000ᶜ. Die Fundamentalversuche Berthelot's sind bekannt-
lich mit dem Explosionscalorimeter durchgeführt.

### c. Reaction der Halogene auf ungesättigte Koh... wasserstoff- und Haloïdverbindungen.

Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe ... ungesättigte Körper verbinden sich direct mit Chlor, ... die Wärmeentwickelung der Reaction so beträchtlich ... unmittelbar wahrgenommen wird; die Grösse ... den Unterschied zwischen der Bildungswärme ... des Chlorids und derjenigen der ungesättigten Verbi... Dem experimentellen Material können folgende Beisp... nommen werden:

$$(C^2H^4Cl^2)-(C^2H^4) = 33120 - 2290 = 3441...$$
$$(C^2H^3Cl^3)-(C^2H^3Cl) = 32820 - 246... = 328...$$
$$(C^2H^2Cl^2)-(C^2H^2) = 40340 - 2060 = 382...$$

Die erste Reaction ist die Bildung von Aethylenchlo... Aethylen, die zweite die des Monochloräthylenchlori... Vinylchlorid, und die dritte die des Chloracetols aus Pr... die Reactionswärme ist durchschnittlich 36660°, und ... Grösse wird sie wohl auch in allen ähnlichen Reacti... reichen.

*Brom* verbindet sich ebenfalls, obgleich weniger en... mit ungesättigten Molecülen, und auch hier ist die Wä... wickelung unmittelbar wahrnehmbar. Ich habe keine ... mit zwei Atomen Brom untersucht, aber aus den in der Ta... enthaltenen Daten kann die Reactionswärme für solche ... stens annähernd bestimmt werden. So findet man für ... dungswärme des Aethylenbromids, selbstverständlich ... förmig, $80° + 2x$ wenn $x$ die Wärmetönung der Bindu... gasförmigem Brom an Kohlenstoff bezeichnet; wird v... selben die Bildungswärme des Aethylens, $-3290°$ abg... so folgt die Wärmetönung der Reaction von Bromgas au... len; dieselbe wird dann $3370° + 2x$. In den Monobrom... ist $x$ gleich 6000° (vgl. Tabelle 17), in den Dibromverbin... wird $x$ wahrscheinlich 7000° erreichen, und so ergi... denn die Wärmetönung der Reaction von Bromgas au... len zu etwa 17370° also weniger als die Hälfte derjeni... Chlors.

Jod verbindet sich auch mit ungesättigten Verbindungen, loch schwer; die Reactionswärme wird sich demnach auch als der Nähe von Null liegend herausstellen. Sie wird nach dem an Entwickelten $3370^c + 2y$, wenn $y$ die Wärme der Bindung n Jodgas durch Kohlenstoff bezeichnet. Dieselbe ist in den nojodiden (vgl. Tabelle 17) negativ, nämlich $-5900^c$. In n Dijodiden wird sie der Analogie mit den Chloriden zufolge rscheinlich um einige tausend Einheiten grösser werden, scheint hier die Reactionswärme einen schwachen negan Werth zu erreichen; ob derselbe unter den factischen ständen des Processes einen positiven Werth annimmt, mag räufig unentschieden bleiben.

Selbstverständlich wird die Reactionswärme grösser, wenn e Halogene auf Verbindungen mit sogenannten dreifachen ndungen reagiren; denn alsdann werden diese durch doppelte er einfache ersetzt, wodurch eine Vermehrung der Reactionsrme um ungefähr $15000^c$ entsteht, und in solchen Reacnen wird dann auch für Jod die Wärmetönung hinreichend sitiv, so dass die Verbindung leicht zu Stande kommt.

---

## 3. Reaction der Wasserstoffsäuren auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

Die Wasserstoffverbindungen der Halogene werden von den gesättigten Kohlenwasserstoffen aufgenommen und entstehen durch secundäre Haloidverbindungen; jedoch geht die Reacn oft sehr langsam vor sich und ist mit Chlorwasserstoff erhaupt nicht durchzuführen. Die Reactionswärme wird in gehnlicher Weise berechnet, z. B. für die Bildung von Aethylomid aus Aethylen und Bromwasserstoff:

$$(C^2, H^5, Br) - (C^2, H^4) - (H, Br) = V$$
$$21840^c \quad + \quad 3290^c - 12260 = 12870^c,$$

d so wird dann aus den experimentellen Daten (vgl. Tabelle , 16 und 17) die Reactionswärme für

[illegible]

## 4. Reduction der Haloidverbindungen durch Wasserstoff.

Durch Wasserstoff in statu nascendi werden viele Haloidverbindungen zu Kohlenwasserstoff reducirt. Gewöhnlich wird die Reduction durch Zink und stark verdünnte Säure bewerkstelligt, aber alsdann muss man die Reaction als aus zwei Theilen zusammengesetzt ansehen, erstens Zersetzung des Wassers der Säure durch Zink, dann Reduction der Haloidverbindung durch den sich entwickelnden Wasserstoff. Die Wärmeentwicklung des ersten Processes ist nur insofern von Einfluss auf den Verlauf des letzteren, als sie durch Erwärmung der reagirenden Körper die Reaction beschleunigt. Man hat folglich nur der Wirkung des Wasserstoffs Rechnung zu tragen.

Die Wärmetönung dieser Reduction steht in einem einfachen Verhältnisse zu der aus der Reaction von Halogenen auf (gesättigte) Kohlenwasserstoffe folgenden Wärmetönung. In der letzteren Reaction wird z. B. aus Methan für jedes Molecül Chlor ein Molecül Chlorwasserstoff und ein Molecül Methyl-

gebildet; in dem Reductionsprocess stellt ein Molecül
rstoff das Methanmolecül unter gleichzeitiger Bildung eines
ı Molecüls Chlorwasserstoff wieder her. Nach Verlauf
.den Reactionen ist folglich der Kohlenwasserstoff wie vor-
ıverändert zugegen, und das Resultat wird die Bildung
vei Molecülen Chlorwasserstoff aus den nach einander
nden Chlor- und Wasserstoffmolecülen. Die Summe der
ətönung beider Reactionen wird folglich gleich der Bildungs-
zweier Molecüle Chlorwasserstoff oder 44000$^c$, und so
ann die Wärmetönung der Reduction von

| | |
|---|---|
| Methylchlorid | 21200$^c$ |
| Aethylchlorid | 19850 |
| Propylchlorid | 19350 |
| Isobutylchlorid | 19080 |
| Allylchlorid | 18120, |

n den ersten vier Beispielen die entsprechenden Paraffine,
zten Propylen gebildet wird.

benso ist die Reduction der Bromide und Jodide durch
rstoff von einer Wärmetönung begleitet, die dem Unter-
zwischen der Bildungswärme zweier Molecüle des Haloid-
stoffs, resp. 24520$^c$ und —1220$^c$, und der für die Reaction
loids auf den Kohlenwasserstoff Seite 368 abgeleiteten
əmenge gleich wird. Man findet dann für die Reduc-
ɔn

| | |
|---|---|
| Methylbromid | 19220$^c$ |
| Aethylbromid | 17820 |
| Propylbromid | 16520 |
| Allylbromid | 15820 |
| Methyljodid | 17720 |
| Aethyljodid | 16860. |

'ärmetönungen werden demnach in allen Fällen stark
und sind nicht sehr von einander verschieden, weil die
itsgrössen des Wasserstoffs und des Kohlenstoffs zu den
ınen nur wenig von einander abweichen (vgl. Seite 287).

## 5. Abspaltung von Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff aus den Haloidverbindungen.

Da die ungesättigten Kohlenwasserstoffe oder Haloidverbindungen sich mit den Wasserstoffsäuren direkt unter Wärmeentwicklung verbinden (vgl. Seite 371), so wird eine Abspaltung von Chlor-, resp. Brom- oder Jodwasserstoff aus einer Haloidverbindung von einer Wärmeabsorption begleitet sein, und der Process wird auch nicht ohne fremde Hülfe eintreten können. So würde z. B. die Abtrennung eines Molecüls Chlorwasserstoff aus dem Aethylenchlorid, wodurch dasselbe in Vinylchlorid übergeht, eine Wärmetönung von

$$\begin{array}{lll} (C^2, H^3, Cl) + (H, Cl) - (C^2, H^4, Cl^2) = & V \\ -2460^c \quad +22000^c - 33120^c & = -13580^c, \end{array}$$

d. h. eine Wärmeabsorption von 13580ᶜ erfordern. Die Zersetzung wird aber bekanntlich durch Mitwirkung von Kalihydrat durchgeführt und verläuft sehr glatt; doch kommt alsdann die Affinität des Kalihydrats zur Chlorwasserstoffsäure hinzu. Durch die Reaction von Chlorwasserstoff auf festes Kalihydrat beträgt die Reactionswärme $48800^c$ für jedes Molecül, für Kalilösung geht sie je nach der Concentration bis auf $31060^c$ herunter. Jedenfalls übersteigt aber diese Wärmemenge weit die, welche zur Abtrennung von Chlorwasserstoff erforderlich ist, und so verläuft demnach die Reaction thatsächlich unter starker Wärmeentwicklung.

Die Abspaltung von Brom- oder Jodwasserstoff erfordert fast die gleiche Wärmemenge wie die des Chlorwasserstoffs, und die Reactionswärme des Jodwasserstoffs auf Kalihydrat ist sehr nahe gleich derjenigen des Chlorwasserstoffs. Demnach muss die Reaction für alle drei Haloidverbindungen mit nahezu derselben Wärmeentwicklung vor sich gehen.

Schon weiter oben (Seite 367) habe ich die spontane Zersetzung des Hexachlorbenzols besprochen und mitgetheilt, dass die Wärmemenge, welche zur Abtrennung der drei Molecüle Chlorwasserstoff nöthig ist, durch diejenige überwogen wird, welche durch die Wiederherstellung der neun Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen des Benzolkerns entsteht, so dass die Zersetzung unter Wärmeentwicklung erfolgt.

---

## 6. Reaction von Haloidwasserstoff auf Alkohole.

Die Haloidverbindungen der Alkoholradikale werden gewöhnlich durch Reaction von Haloidverbindungen des Phosphors auf die Alkohole dargestellt. Dass die Reaction unter Entwicklung von Wärme stattfindet, zeigt schon die unmittelbare Beobachtung, aber auch die Haloidwasserstoffe reagiren auf Alkohole unter Wärmeentwicklung. So wird z. B. die Reaction von Chlorwasserstoff auf Aethylalkohol, der hier wie alle übrigen Verbindungen als gasförmig einwirkend angenommen wird, eine aus der folgenden Formel

$$\begin{array}{l}(C^2,H^5,Cl)+(H^2,O)-(C^2,H^6,O)-(H,Cl)=V\\ 29550^c+57640^c-57020^c-22000^c=7030^c\end{array}$$

sich ableitende Wärmetönung hervorbringen. Die Bildungswärme des Wassers ist hier 57640$^c$, nämlich diejenige des Wasserdampfes bei 18$^0$ und constantem Volumen. Die Reactionswärme $V$ ist folglich positiv.

In derselben Weise kann nun auch die Reactionswärme für andere Alkohole berechnet werden, und die folgende Tabelle enthält die zu benutzenden experimentellen Werthe.

| Alkohol | Bildungswärme | | Reactionswärme $V$ |
|---|---|---|---|
| | des Alkohols | des Chlorids | |
| Methylalkohol | 50580$^c$ | 21970$^c$ | 7030$^c$ |
| Aethylalkohol | 57020 | 29550 | 8170 |
| Propylalkohol | 63660 | 36020 | 8000 |
| Isobutylalkohol | 68540 | 43050 | 10150 |
| Allylalkohol | 29750 | 5940 | 11830 |
| Phenylalkohol | 16630 | −12380 | 6630 |

Die Reaction wird in allen Beispielen eine Wärmeentwicklung bedingen. In der Gruppe der fetten Alkohole steigt die Wärmemenge mit dem Moleculargewicht, weil die Bildungswärmen der Alkohole und der Chloride nicht ganz parallel laufen.

Aehnlich ist das Verhalten des Brom- und Jodwasserstoffs zu den Alkoholen. Da die Bildungswärme der Bromide und Jodide auf gasförmiges Brom und Jod bezogen ist, so muss auch die Bildungswärme des Brom- und Jodwasserstoffs für denselben Zustand benutzt werden oder resp. 12260$^c$ und −610$^c$. Die Berechnung der Reactionswärme geschieht dann aus der für die Reaction von Chlorwasserstoff auf Aethylalkohol gegebenen, wenn die entsprechenden Werthe eingesetzt werden. Aus den experimentellen Daten folgt die in der Tabelle mit $V$ bezeichnete Reactionswärme.

| Alkohol | Bildungswärme | | | Reactionswärme $V$ |
|---|---|---|---|---|
| | d. Alkohols | d. Bromids | d. Jodids | |
| Methylalkohol | 50580$^c$ | 14210$^c$ | — | 9010$^c$ |
| Aethylalkohol | 57020 | 21840 | — | 10020 |
| Propylalkohol | 63660 | 29110 | — | 10830 |
| Allylalkohol | 28750 | − 1500 | — | 14130 |
| Methylalkohol | 50580 | — | +2840 | 10510 |
| Aethylalkohol | 57020 | — | +9930 | 11160 |

Hiernach wird also auch die Wärmetönung der Reaction des Brom- und Jodwasserstoffs positiv und wenig von derjenigen des Chlorwasserstoffs verschieden.

---

## 7. Bildung von Alkoholen aus Haloidverbindungen.

Die Haloidverbindungen der Alkoholradikale lassen sich in mehrfacher Weise in Alkohole überführen. So können dieselben entweder direkt durch Kalihydrat zersetzt werden oder indirekt, indem man erst einen zusammengesetzten Aether durch Behandlung der Haloidverbindungen mit z. B. essigsaurem Kali bildet und dann denselben durch Kalihydrat zersetzt. Die Reactionswärme der direkten Zersetzung ist leichtverständlich gleich der Summe der in den beiden letzten Reactionen auftretenden Wärmetönungen, denn das in der ersten Reaction zer-

setzte essigsaure Kali wird in der nächsten wieder hergestellt, so dass die Benutzung desselben keinen Einfluss auf die totale Wärmetönung ausübt. Da nun die Reaction von Haloidwasserstoff auf Alkohol unter Wärmeentwicklung erfolgt, so wird die umgekehrte Reaction, diejenige des Wassers auf die Haloidverbindungen, eine Wärmeabsorption zufolge haben müssen, deren Grösse in den Seite 375 ff. besprochenen Beispielen zwischen 7000$^c$ und 14000$^c$ liegt; bei der Darstellung der Alkohole aus den Haloidverbindungen durch direkte oder indirekte Benutzung von Kalihydrat wird diese Wärmeabsorption von der starken Wärmeentwicklung der Reaction des Kalihydrats auf den Haloidwasserstoff weit überstiegen, und der Process verläuft thatsächlich unter Wärmeentwicklung (vgl. Seite 374). Jedoch können Haloidverbindungen tertiärer Alkohole direkt durch Wasser gespalten werden, und so bildet sich dann Trimethylcarbinol aus dem Jodid und Wasser; die Bildungswärme des Trimethylcarbinols ist aber um 17150$^c$ grösser als die des mit demselben isomeren Isobutylalkohols, und eine Vergleichung dieser Grösse mit der Seite 375 in der Spalte $V$ mitgetheilten zeigt, dass eine geringe Wärmeentwicklung den Process begleiten wird, wodurch zugleich hervorgeht, dass der Process ebenso wie der umgekehrte unter wenig geänderten Umständen stattfinden kann, was erfahrungsgemäss bestätigt wird.

Die Bildung von Alkoholen durch Zersetzung der Haloidverbindung mit Silberoxyd oder Bleioxyd und Wasser findet ebenfalls mit starker Wärmeentwicklung statt. Bekanntlich geht die Reaction leichter mit Brom- und Jodverbindungen als mit Chloriden vor sich, aber die Wärmeentwicklung wird fast dieselbe und sehr gross. So würde die Bildung von Aethylenglycol aus Aethylenchlorid, Silberoxyd und Wasser eine Wärmemenge von 50530$^c$ für jedes Molecül hervorbringen; die Reactionswärme wird aus folgenden Gliedern gebildet:

$$\begin{array}{cccccc} (C^2,H^6,O^2) & +(Ag^2,Cl^2) & -(C^2,H^4,Cl^2) & -(Ag^2,O) & -(H^2,O) & = V \\ 99150^c & +58760^c & -33120^c & -5900^c & -68360^c & = 50530^c. \end{array}$$

Einen ähnlichen Werth erreicht auch die Wärmetönung in anderen Fällen, wo Silberoxyd zur Reduction von Haloidverbindungen benutzt wird. Eine direkte Zersetzung von Aethylen-

chlorid und Wasser ohne Mitwirkung einer Basis würde dagegen eine Wärmeabsorption von 26690$^c$ bewirken; die Zersetzung wird aber auch nicht eintreten.

---

## 8. Zersetzung der Alkohole u. a. unter Abspaltung von Wasser.

a. Bildung von Kohlenwasserstoffen. Wie ungesättigte Kohlenwasserstoffe unter Aufnahme von Wasser Alkohole bilden können, so lassen auch diese sich unter Abtrennung von Wasser in Kohlenwasserstoffe zurückführen. Die in diesen Processen auftretenden Wärmemengen ergeben sich aus der folgenden Tabelle.

| Alkohol | Bildungswärme | | $V$ |
|---|---|---|---|
| | d. Alkohols | d. Kohlenwasserstoffs | |
| Aethylalkohol | 57020$^c$ | $-3290^c$ | 2670$^c$ |
| Propylalkohol | 63660 | $+2060$ | 3960 |
| Isobutylalkohol | 68540 | 8920 | 1980 |
| Isopropylalkohol | 68970 | 2060 | 9270 |
| Trimethylcarbinol | 85690 | 8920 | 19130 |

Die Spalte $V$ enthält die Wärmetönung für die Bildung des Alkohols aus Kohlenwasserstoff und Wasser; für die primären Alkohole ist dieselbe nur gering, grösser aber für den secundären Isopropylalkohol und den tertiären Trimethylcarbinol. Die Bildung wird bekanntlich durch concentrirte Schwefelsäure und spätere Zersetzung mit Wasser vollzogen, und es bilden sich, wo möglich, secundäre Alkohole; zu beachten ist, dass durch diese Reaction eine grössere Wärmemenge als durch die Bildung primärer Alkohole erzeugt wird.

Der umgekehrte Process wird ebenfalls durch concentrirte Schwefelsäure bewirkt, und hier ist es die Affinität der Schwefelsäure zum Wasser, welche die Wasserbildung und die derselben folgenden Wärmeentwicklung hervorbringt.

b. Aetherbildung. Die Reaction der Schwefelsäure auf Alkohole kann auch, unter etwas geänderten Umständen, eine Aetherbildung veranlassen, indem zwei Molecüle eines einatomigen Alkohols ein Molecül Wasser abgeben. Die Wärmetönung folgt beispielsweise für Dimethyläther aus der Gleichung

$$(C^2, H^6, O) + (H^2, O) - 2\,(C, H^4, O) = V$$
$$48190^c \;+ 57640^c - 2.50580^c \;= 4670^c,$$

wo $(C^2, H^6, O)$ die Bildungswärme des Dimethyläthers ist. Die Tabelle giebt die übrigen zu benutzenden experimentellen Werthe.

| Aether | Bildungswärme | | $V$ |
|---|---|---|---|
| | d. beiden Alkoholmolecüle | des Aethers | |
| Dimethyläther | $50580^c + 50580^c$ | $48190^c$ | $4670^c$ |
| Methyläthyläther | 50580 + 57020 | 56420 | 6460 |
| Diäthyläther | 57020 + 57020 | 67430 | 11030 |
| Methylallyläther | 50580 + 29750 | 32050 | 9360 |
| Diallyläther | 29750 + 29750 | 9850 | 7990 |
| Methylphenyläther (Anisol) | 50580 + 16630 | 13830 | 4260 |
| Dimethylenäther (Aethylenoxyd) | $99150^c$ (Aethylenglycol) | 17220 | −24290 |

Aus der Tabelle geht nun hervor, dass die Bildung von einfachen oder gemischten Aethern durch Abspaltung eines Molecüls Wasser aus den Bestandtheilen zweier einbasischen Alkoholmolecüle von einer recht beträchtlichen Wärmeentwicklung begleitet wird, und zwar gelten die Zahlenwerthe der Spalte $V$ wie stets für gasförmige Körper, d. h. die Trennung von Alkoholdampf in Wasserdampf und Aetherdampf. Die Reaction ist nicht spontan, sondern erfolgt erst durch Mitwirkung fremder Körper; die Wärmetönung bleibt aber unverändert, so wie die vermittelnden Körper. In der That ändert sich bei richtiger Führung des Aetherprocesses nicht die Zusammensetzung der anfangs gegenwärtigen Mischung von Alkohol und Schwefelsäure, indem der hinzutretende Alkohol-

dampf theils als Aether- und Wasserdampf, theils unzersetzt den Apparat verlässt.

Da die Zersetzung von Alkohol in Aether und Wasser mit Wärmeentwicklung erfolgt, so wird umgekehrt die Bildung von Alkohol aus Aether und Wasser eine Wärme absorbirende Reaction, bez. erfolgt die Reaction dann auch nicht.

c. Aethylenoxyd. Ganz anders verhält sich der zweibasische Aethylenglycol; die Abtrennung eines Molecüls Wasser, wodurch den besprochenen Reactionen analog das sogenannte Aethylenoxyd entstehen sollte, findet nicht durch wasserentziehende Körper statt, und die Spalte *V* der Tabelle zeigt, dass eine solche Reaction eine Wärmeabsorption von 24290$^c$ hervorbringen würde, sodass die Wärmeabsorption selbst nicht durch die aus der Affinität des zu bildenden Wassers zur Schwefelsäure folgenden Wärmeentwicklung compensirt werden könnte. In der That bildet sich aus dem Glycol durch wasserentziehende Mittel das mit dem Aethyloxyd isomere Aethylaldehyd, dessen Bildungswärme um 30650$^c$ grösser als diejenige des Aethylenoxyds ist, aber eben durch diese Aenderung der Producte wird der Process ein wärmeentwickelnder, selbst ohne dass diejenige Wärmemenge berücksichtigt wird, welche der das sich bildende Wasser aufnehmende Körper hervorbringt.

Im Einklang mit diesem Verhalten des Aethylenglycols steht auch die Eigenschaft des Aethylenoxyds, sich direkt mit Wasser zu verbinden; die Vereinigung der beiden Körper findet mit einer Wärmeentwicklung von 24290$^c$ statt, selbstverständlich angenommen, dass alle Körper gasförmig sind.

d. Essigsäureanhydrid. Während die Aether oder Anhydride der einbasischen Alkohole nicht durch Wasser gespalten werden, ist dieses der Fall mit den Anhydriden der einbasischen Säuren, wie Essigsäureanhydrid; die Reaction ist zwar etwas langsam mit reinem Wasser, aber vollzieht sich doch mit einer recht beträchtlichen Wärmeentwicklung, welche für die Reaction zwischen gasförmigen Körpern die folgende wird:

$$2(C^2, H^4, O^2) - (C^4, H^6, O^3) - (H^2, O) = V$$
$$2.104130^c - 130820^c - 57640^c = 19800^c.$$

Die Wärmetönung, welche die Zersetzung des Essigsäureanhydrids durch ein Molecül Wasser, so wie die Verbindung des Aethylenoxyds mit einem Molecül Wasser hervorruft, resp. 24290$^c$ und 19800$^c$, giebt Werthe, welche sich dem durch die Reaction von einem Molecül Schwefelsäureanhydrid auf ein Molecül Wasser entwickelten, 21320$^c$, nähern (vergl. Bd. III Seite 56). Die sehr beträchtliche Reactionswärme tritt aber in den beiden ersten Processen nicht so wahrnehmbar hervor, weil die Reaction sich langsam vollzieht, während die des Schwefelsäureanhydrids fast momentan ist.

---

## 9. Bildung zusammengesetzter Aether.

a. Haloidverbindungen der Alkoholradikale und Silbersalze reagiren bekanntlich leicht auf einander unter Bildung von Jodsilber und zusammengesetzter Aether. Dass die Reaction mit Wärmeentwicklung erfolgt, war schon aus der Leichtigkeit, mit welcher sie stattfindet, vorauszusehen; einige Beispiele werden über die Grösse derselben Auskunft geben. Für Dimethylcarbonat ist die Reaction

$$Ag_2CO_3 + 2CH_3J = Ag_2J_2 + (CH_3)_2CO_3,$$

und die entsprechende Wärmetönung wird

$$\begin{array}{llllll} (Ag^2, J^2) & + (C^3, H^6, O^3) & - (Ag^2, C, O^3) & - 2(C, H^3, J) & = V \\ 27600^c & + 136360 & - 122050^c & + 4600^c & = 46510^c; \end{array}$$

die Bildungswärme des Silberjodids und Silbercarbonats sind hier für constantes Volumen berechnet, um mit den andern Werthen vergleichbar zu sein; für Jod ist der feste Zustand angenommen. Für Diäthylcarbonat ist die Reaction ähnlich, und die Wärmetönung folgt aus den entsprechenden Gliedern

$$27600^c + 149310^c - 122050^c - 9580^c = 45290^c;$$

die beiden Reactionen geben fast gleich grosse Wärmetönung, der Mittelwerth ist 45900$^c$.

Für die ähnliche Bildung von Cyanwasserstoff aus Cyansilber und Jodwasserstoff folgt

$$(Ag, J) + (C, N, H) - (Ag, C, N) - (H, J) = V$$
$$13800^c - 27480^c \quad + 31740^c \quad + 5750^c = 23810^c;$$

Hier ist ebenfalls Jod als fester Körper angenommen, und alle Werthe sind auf constantes Volumen reducirt. Die Reactionswärme ist angenähert die Hälfte derjenigen des vorhergehenden Processes, $2 . 22950^c$, in welchem aber auch zwei Molecüle Silberjodid gebildet werden. Die Reaction kann deshalb wohl als den vorhergehenden ganz entsprechend angenommen werden, und so würde dann die Bildung der Cyanalkyle eine der für Cyanwasserstoff gleichen Reactionswärme zeigen. Dagegen wird die Reactionswärme eine beträchtlich grössere, wenn durch die Reaction von Cyansilber und den Jodverbindungen der Alkyle direkt oder indirekt Nitrile gebildet werden. Die Wärmetönung wird in ganz ähnlicher Weise wie die vorhergehende berechnet, und wird für Acetonitril

$$(Ag, J) + (C, N, C, H^3) - (Ag, C, N) - (C, H^3, J) = V$$
$$13800^c - 16260^c \quad + 31740^c \quad + 2300^c \quad = 31580^c;$$

ebenso findet man für die Bildung von Propionitril

$$13800^c - 10830^c + 31740^c - 4790^c = 29920^c.$$

Der Mittelwerth der Reactionswärme wird $30750^c$ und liegt beträchtlich höher als der für Cyanwasserstoff gefundene Werth $23810^c$; der Unterschied mag vielleicht der Wärmetönung der Umwandlung des Cyanalkyls in das isomere Nitril entsprechen.

b. Alkohole und organische Säuren zersetzen sich gegenseitig unter Bildung von Wasser und zusammengesetzten Aethern, jedoch ist die Reaction sehr unvollständig, wenn nicht Wasser entziehende Mittel gleichzeitig wirken. Eine Untersuchung der ins Spiel tretenden Wärmemengen zeigt, dass die unmittelbare Zersetzung in der Regel von einer schwachen Wärmeabsorption begleitet sein würde, die jedoch durch die Wärmemenge, welche die Hülfsmittel wie Schwefelsäure, Chlorzink, Chlorcalium u. s. w. durch Aufnahme des Wassers entbinden, reichlich überschritten wird, so dass der Process mit Wärmeentwicklung satttfindet. Lehrreich und als Vorlesungsversuch sehr anwendbar ist die Seite 201 beschriebene Darstellung von Methylformiat; absoluter Methylalkohol und kry-

sirbare Ameisensäure werden zu gleichen Aequivalenten
scht und dann auf gepulvertes Calciumchlorid gegossen,
rch die Reaction sofort beginnt, und der Aether unter
chtlicher Wärmeentwicklung fast rein überdestillirt; die
tionswärme wird nämlich hier gleich der Hydratationswärme
Calciumchlorids, weil die Wärmetönung der unmittelbaren
tzung fast Null ist.

Die Wärmetönung der unmittelbaren Bildung der Aether
1 der folgenden Tabelle gegeben und wird beispielsweise
Methylformiat in folgender Weise berechnet,

$$(C^2, H^4, O^2) + (H^2, O) - (C, H^4, O) - (C, H^2, O^2) = V$$
$$88270 + 57640^c - 50580^c - 95350 = -20^c$$

| Aether | Bildungswärme | | | Reactions-wärme $V$ |
|---|---|---|---|---|
| | d. Aethers | d. Alkohols | d. Säure | |
| thylcarbonat | 136360ᶜ | 2.50580ᶜ | 96960ᶜ | −4120ᶜ |
| ylcarbonat | 149310 | 2.57020 | 96960 | −4050 |
| ylformiat | 88270 | 50580 | 95350 | − 20 |
| ylacetat | 94980 | 50580 | 104130 | −2090 |
| lformiat | 94160 | 57020 | 95350 | − 570 |
| lformiat | 100160 | 63660 | 95350 | −1210 |
| tylformiat | 103800 | 68540 | 95350 | −2450 |
| ormiat | 63280 | 29750 | 95350 | −4180 |
| lacetat | 112390 | 57020 | 104130 | +8880 |
| ylpropionat | 105010 | 50580 | 107710 | +4360 |

Die in der Tabelle aufgenommenen Kohlensäureäther können
wie die übrigen aus der Säure und dem Alkohol durch
er entziehende Mittel dargestellt werden; ich habe sie
berücksichtigt, weil sie jedenfalls eine den andern Aethern
ge Reactionswärme zeigen würden; denn mit Ausnahme
beiden letzten, würde die Bildung des Aethers durch direkte
tzung des Alkohols durch die Säure eine Wärmeabsorption
ken.

Die beiden letzten bilden eine Ausnahme; die direkte
ng derselben ist von einer Wärmeentwicklung begleitet;

aber hier ist auch das als reiner Aether angesehene Product sehr wahrscheinlich eine isomere Modifikation, wie ich S. 307 ff. näher besprochen habe.

---

## 10. Oxydationsproducte der Alkohole.

Durch Oxydation geben die primären Alkohole Aldehyde und Säuren, die secundären dagegen Ketone. Die Wärmetönung, welche die Bildung der Aldehyde durch direkte Oxydation hervorbringt, folgt aus einer Vergleichung der Bildungswärme der beiden Verbindungen, die in der Tabelle enthalten sind.

| | Aethyl- | Propyl- | Isobutyl- |
|---|---|---|---|
| -Alkohol | 57020$^c$ | 63660$^c$ | 68540$^c$ |
| -Aldehyd | 47870 | 53790 | 59310 |
| Unterschied | 9150$^c$ | 9870$^c$ | 9230$^c$ |

Der Unterschied beträgt also durchschnittlich 9420$^c$. Da nun durch Oxydation des Alkohols ausser Aldehyd auch ein Molecül Wasser gebildet wird und die Bildungswärme desselben (für den dampfförmigen Zustand) 57640$^c$ ausmacht, so wird die Oxydationswärme 48220$^c$, wenn die Producte Aldehyd und Wasser sind.

In derselben Weise findet man auch die Wärmetönung der Oxydation von secundären Alkoholen aus einer Vergleichung der Bildungswärme derselben und derjenigen der Ketone.

| | Isopropyl- | Dimethyläthyl- |
|---|---|---|
| -Alkohol | 68970$^c$ | 81320$^c$ |
| -Keton | 57260 | 69400 |
| Unterschied | 11710$^c$ | 11920$^c$ |

Auch hier ist der Unterschied constant, durchschnittlich 11820c; doch ist zu bemerken, dass die Bildungswärme des Methylpropylketons hier mit derjenigen des Dimethyläthylcarbinols verglichen worden ist. Der letztere Alkohol wird gewöhnlich als tertiärer Alkohol aufgefasst; da aber er sich gegen Methylpropylketon wie Dimethylketon gegen Isopropylalkohol verhält, und da demnach seine Bildungswärme sich ganz derjenigen des Isopropylalkohols anschliesst, während er sich in dieser Beziehung von dem tertiären Trimethylcarbinol unterscheidet, so ist es nicht unmöglich, dass der als Dimethyläthylcarbinol angenommene Alkohol als secundärer Alkohol aufgefasst werden muss.

Wenn nun von der Bildungswärme des Wassers, 57640c, der gefundene Unterschied, 11820c, abgezogen wird, so folgt 45820c für die Oxydation des secundären Alkohols zu Keton und Wasser.

Aldehyde gehen durch direkte Aufnahme von einem Atom Sauerstoff in Säuren über. Die Oxydationswärme ist in diesem Falle gleich dem Unterschied der Bildungswärme der beiden Körper, und wird den experimentellen Daten zufolge

| | Acetyl- | Propion- |
|---|---|---|
| -Säure | 104130c | 107710c |
| -Aldehyd | 47870 | 53790 |
| Unterschied | 56260c | 53920c. |

Die Oxydationswärme der Aldehyde ist sehr beträchtlich, durchschnittlich 55090c, und erklärt die stark reducirenden Wirkungen derselben; sie nähert sich z. B. derjenigen einer Lösung von schwefliger Säure, welche 63630c beträgt.

## 11. Spaltung der Säuren und ihrer Salze durch Abtrennung von Kohlensäure und Bildung von Kohlenwasserstoffen, Ketonen und Aldehyden.

a. Bildung von Kohlenwasserstoffen. Viele Säuren geben in höherer Temperatur ein Molecül Kohlensäure ab; so bildet sich in dieser Weise aus der Phtalsäure Benzoësäure, aus dieser dann Benzol; Oxalsäure giebt Ameisensäure und diese wieder Wasserstoff u. s. w. Die Wärmetönung solcher Processe folgt aus der Bildungswärme der zersetzten und der gebildeten Körper. So ist die Bildungswärme der wasserfreien Oxalsäure, $C_2H_2O_4$, im festen Zustande 202540$^c$ (Bd. II S. 289); diejenige der flüssigen Ameisensäure, abgeleitet aus meiner Bestimmung der Verbrennungswärme der dampfförmigen Säure, gleich 101300$^c$, diejenige der gasförmigen Kohlensäure 96960$^c$, und so wird dann die Wärmetönung des Processes

$$C_2H_2O_4 = CH_2O_2 + CO_2$$

$-4280^c$ werden, d. h. schwach negativ. Dabei ist jedoch zu erinnern, dass in diesem Falle der physikalische Zustand sich durch die Zersetzung ändert, und dass zur Vergasung der Kohlensäure eine Wärmemenge von etwa 6000$^c$ verbraucht wird, wodurch eine negative Reactionswärme entsteht. So würde auch eine Spaltung von Oxalsäure in Kohlensäure, Kohlenoxyd und flüssiges Wasser, bei einer Bildungswärme des Kohlenoxyds von 29000$^c$, eine Wärmeabsorption von 8220$^c$ bedingen, aber in diesem Falle werden auch zwei Molecüle Gas entwickelt.

Unabhängig von physikalischen Aenderungen der Körper würde die Wärmetönung aus einer Vergleichung gasförmiger Körper folgen. Vorausgesetzt, dass eine Spaltung der fetten Säuren nach der allgemeinen Gleichung

$$C_{a+1}H_{2a+2}O_2 = CO_2 + C_aH_{2a+2}$$

stattfände, so würde z. B. aus Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure, ausser Kohlensäure, resp. Wasserstoff, Methan und Aethan gebildet werden; die Wärmetönung solcher Processe geht aus der folgenden Tabelle hervor, welche die Bil-

dungswärme der Körper für den gasförmigen Zustand und bei constantem Volumen enthält.

| Säure | Bildungswärme | | | $V$ |
|---|---|---|---|---|
| | d. Säure | d. Kohlensäure | d. Kohlenwasserstoffs | |
| Ameisensäure | 95350$^c$ | 96960$^c$ | — | 1610$^c$ |
| Essigsäure | 104130 | 96960 | 21170$^c$ | 14000 |
| Propionsäure | 107710 | 96960 | 27400 | 16650. |

Die Reactionswärme $V$ wird folglich positiv; sie ist beträchtlich kleiner für die Zersetzung der Ameisensäure als für diejenige der beiden anderen Säuren, aber man darf daraus nicht schliessen, dass dieser Unterschied aus einer Ungenauigkeit der Versuche zu erklären ist. Im Gegentheil ist der Unterschied eine nothwendige Folge von der Ungleichheit der entstandenen Producte; die Ameisensäure giebt nämlich Wasserstoff, die beiden anderen dagegen Kohlenwasserstoff, und so wird dann die Bildungswärme des Products um eine Bindung $c.h$ kleiner bei der Zersetzung der Ameisensäure als bei derjenigen der anderen Säuren. Nun ist aber $ch$ oder $r$ gleich 15000$^c$, und dieses ist denn auch ungefähr der Unterschied zwischen der Reactionswärme $V$ für Ameisensäure und für die beiden andern.

Die Zersetzung der fetten Säuren in Kohlenwasserstoffe erfolgt bekanntlich viel leichter und vollständiger, wenn ein Salz der Säure, z. B. das Natronsalz mit Natronhydrat oder Kalkhydrat erhitzt wird. Die Reaction ist in diesem Falle z. B. für die Essigsäure

$$Na.C_2H_3O_2 + NaOH = Na_2CO_3 + CH_4,$$

und die Wärmetönung wird wie gewöhnlich gleich dem Unterschied zwischen der Bildungswärme der Producte und derjenigen der zersetzten Verbindungen. Die Bildungswärme des wasserfreien Natriumacetats kann nun leicht aus meinen Daten berechnet werden; z. B. auf dem Bd. III Seite 231 angegebenen Wege wird man finden, dass dieselbe

$$(Na, C^2, H^3, O^2) = 166750^c$$

wird. Die übrigen Grössen sind ebenfalls bekannt

$$(Na, O, H) \;\; = 101870^c \text{ Bd. III S. 232}$$
$$(Na^2, C, O^3) = 272640 \;\;\; „ \;\; „ \; 233,$$

und wenn wir hier für $(C, H^4)$ die Bildungswärme bei constantem Druck oder $21750^c$ benutzen, so wird die Wärmetönung des Processes

$$272640 + 21750^c - 166750^c - 101870^c = 25770^c.$$

Wird Kalkhydrat anstatt Natronhydrat benutzt, so wird die Wärmetönung etwas geringer, nämlich $19110^c$; doch ist sie jedenfalls beträchtlich grösser, als wenn die freie Säure der Zersetzung unterworfen wird, und dadurch erklärt sich auch die leichtere und vollständigere Zersetzung des Salzes unter Gegenwart einer freien Basis.

b. Bildung von Ketonen. Bekanntlich bilden sich Ketone, wenn Salze der fetten Säuren stark erhitzt werden; die Reaction ist der eben besprochenen sehr ähnlich, denn auch hier findet die Reaction unter Bildung von Kohlensäure statt. Da zwei Molecüle des Salzes sich in ein Molecül Keton und ein Molecül kohlensaures Salz umsetzen, so wird die Reactionswärme z. B. für die Zersetzung des Natriumacetats, durch welche Dimethylketon oder Aceton entsteht,

$$2\,Na \,.\, C_2\,H_3\,O_2 = C_3\,H_6\,O + Na_2\,CO_3.$$

Für solche Reactionen muss die Bildungswärme der flüssigen (oder festen) organischen Verbindung und nicht diejenige der gasförmigen zur Berechnung der wahren Reactionswärme benutzt werden, obgleich die Verbindung thatsächlich als gasförmig entwickelt wird. Denn durch die Reaction zwischen den Bestandtheilen des Salzes bildet sich zwar eine flüchtige Verbindung, hier Aceton, aber die zur Verflüchtigung derselben nöthige Wärmemenge wird der freien Wärme entzogen. Für flüssiges Aceton bei 18° wird die Bildungswärme $66540^c$ (nämlich Bildungswärme des Dampfes beim Siedepunkt $57780^c$, Condensationswärme $7500^c$ und Abkühlungswärme der Flüssigkeit vom Siedepunkt bis 18° $1260^c$), und so wird dann die Reactionswärme

$$(C^3, H^6, O) + (Na^2, C, O^3) - 2(Na, C^2, H^3, O^2) = V$$
$$66540^c \quad + 272640^c \quad - 333500^c \quad = 5680^c.$$

Die Reaction bringt demnach eine geringere Wärmeentwicklung von 5680ᶜ hervor, die jedoch thatsächlich durch die Verdampfungswärme des Acetons aufgehoben wird, so dass die scheinbare Reactionswärme schwach negativ wird.

c. Bildung von Aldehyd. Die Bildung der Aldehyde schliesst sich ganz derjenigen der Ketone an, nur dass von den zwei reagirenden Salzmolecülen das eine ein Formiat sein muss, und so entsteht dann z. B. Acetaldehyd aus der Reaction von Natriumformiat auf Natriumacetat. In ähnlicher Weise wie die Bildungswärme des Natriumacetats (siehe oben) lässt sich auch diejenige des Natriumformiats berechnen, uud man findet dann

$$(Na, C, H, O^2) = 158820^c.$$

Ferner findet man für flüssiges Acetaldehyd bei $18^0$ $54740^c$, und da die übrigen Glieder der Reactionswärme bekannt sind, so lässt sie sich aus der folgenden Gleichung berechnen:

$$(C^2, H^4, O) + (Na^2, C, O^3) - (Na, C, H, O^2) - (Na, C^2, H^3, O^2) = V$$
$$54740^c \quad + 272640^c \quad - 158820^c \quad - 166750^c \quad = 1810^c.$$

Auch in dieser Reaction ist die Wärmetönung nur gering.

Für die Berechnung der Reactionswärme ist in allen Beispielen die Bildungswärme bei $18^0$ benutzt worden; streng genommen sollte es diejenige bei der Zersetzungstemperatur sein; da diese aber nicht bekannt ist, und da die Aenderung mit der Temperatur überhaupt nicht stark ist (vgl. Bd. I S. 59), so habe ich vorgezogen, jene zu benutzen, um doch eine angenäherte Angabe der Reactionswärme zu erhalten.

---

## 12. Bildung und Zersetzung des Cyans und des Cyanwasserstoffs.

a. Bildung des Cyans. Die Bildungswärme des Cyans ist stark negativ, für jedes Molecül $-65700^c$; die Verbindung lässt sich daher auch nicht direkt darstellen. Da aber die

Affinität des Cyans zum Kalium sehr gross ist und für die Reaction ($K^2, Cy^2$) 130700^c ausmacht, so kann eine direkte Darstellung von Cyankalium aus den Elementen stattfinden, und die Reactionswärme wird dann (vgl. Bd. III S. 466 u. 512)

$$(K^2, C^2, N^2) = 65000^c.$$

In diesem Sinne geschieht auch die fabrikmässige Darstellung, nur dass anstatt Kalium eine Mischung von Kaliumcarbonat und Kohle, und anstatt freiem Stickstoff Stickstoff haltende Kohle benutzt wird, wodurch die Reaction in niedrigerer Temperatur stattfindet.

b. Darstellung des Cyans. Die Zersetzung von Quecksilbercyanid in höherer Temperatur wird unter Wärmeabsorption stattfinden, wenn als Producte Quecksilber und Cyangas angenommen werden; die Bildungswärme desselben ist nämlich

$$(Hg, Cy^2) = 18950^c,$$

und die gedachte Zersetzung würde dann eine gleiche Wärmeabsorption hervorbringen. Dabei ist aber zu berücksichtigen, dass ein Theil des Cyans Paracyan bildet, und dass diese Condensation des Cyanmolecüls Wärme hervorbringt, welche die Reactionswärme erhöht.

Die Spaltung von Quecksilbercyanid erfordert eine ziemlich hohe Temperatur; sehr leicht geht aber die Zersetzung vor sich, wenn Quecksilbercyanid mit Quecksilberchlorid gemischt wird. Zu diesem Zwecke werden beide Körper getrocknet und fein gepulvert, alsdann zu gleichen Molecülen gemischt und schwach erwärmt; ich habe die Zersetzungstemperatur nicht gemessen, sie liegt aber weit unter derjenigen des Cyanids. Schwach erwärmt, schmilzt die Mischung und die Gasentwicklung erfolgt dann völlig regelmässig; eine geringe Menge Kohlensäure bildet sich Anfangs aus dem Sauerstoff der Luft des Behälters. Etwa die Hälfte des Cyans wird entbunden, der Rest wird zu Paracyan. Der chemische Process ist in diesem Falle

$$Hg\,Cy_2 + Hg\,Cl_2 = Hg_2\,Cl_2 + Cy_2,$$

und die Reactionswärme wird dann auch grösser als bei der direkten Zersetzung des Cyanids, nämlich:

$$\begin{array}{llll}(Hg^2, Cl^2) & - (Hg, Cl^2) & - (Hg, Cy^2) & = V \\ 82550^c & - 63160^c & - 18950^c & = 440^c.\end{array}$$

Die Reactionswärme ist folglich positiv, selbst wenn man die Bildung von Paracyan unberücksichtigt lässt; sie wird für ein Molecül zersetztes Cyanid um 19390$^c$ grösser als bei der direkten Zersetzung, und daraus erklärt sich die grosse Leichtigkeit, mit welcher die Zersetzung stattfindet.

c. Zersetzung von Cyan. In Wasser gelöstes Cyan geht ziemlich leicht in oxalsaures Ammoniak über; deshalb wird auch Cyan als das Nitril der Oxalsäure angegeben. Die Reactionswärme dieses Processes

$$C_2 N_2 + 4 H_2 O = N_2 H_6 . C_2 H_2 O_4,$$

in wässriger Lösung durchgeführt, folgt aus der Formel (vgl. Bd. II Seite 292)

$$\left.\begin{array}{lll}(C^2, H^2, O^4, Aq) & + (N^2, H^6, Aq) & + (N^2H^6Aq, C^2H^2O^4Aq) \\ \quad 200280^c & + 40640^c & + 25000^c \\ & - (C^2, N^2, Aq & - 4(H^2, O) \\ & + 65700^c - x & - 273440^c\end{array}\right\} = 58180^c - x.$$

Die Zersetzung der wässrigen Lösung des Cyans in oxalsaures Ammoniak wird somit die beträchtliche Wärmeentwicklung 58180$^c - x^c$ hervorbringen; $x$ ist die Wärmetönung der Absorption des Cyangases durch Wasser, die nur ein paar Tausend Einheiten ausmacht.

d. Bildung von Cyanwasserstoff. Eine direkte Vereinigung von Cyan mit Wasserstoff würde mit einer Wärmeentwicklung von

$$(Cy^2, H^2) = 10740^c$$

stattfinden (Bd. II S. 412) und lässt sich bekanntlich auch durchführen. Gewöhnlich wird aber Cyanwasserstoff aus Ferrocyankalium durch verdünnte Schwefelsäure oder aus Quecksilbercyanid durch Chlorwasserstoff dargestellt. Der erste Process ist ein complicirter, für dessen thermochemisches Auseinanderlegen die Daten noch fehlen; dagegen ist der zweite eine doppelte Zersetzung, deren Reactionswärme sich nach der folgenden Gleichung berechnet:

$$(Cy^2, H^2) + (Hg, Cl^2) - (Cl^2, H^2) - (Hg, Cy^2) = V$$
$$10740^c + 63160^c - 44000^c - 18950^c = 10950^c;$$

die Reaction erfolgt also unter einer Wärmeentwicklung von $10950^c$.

e. Zersetzung von Cyanwasserstoff. In wässriger Lösung geht auch Cyanwasserstoff leicht in ameisensaures Ammoniak über, was wieder mit der Annahme, dass derselbe das Nitril der Ameisensäure sei, in Uebereinstimmung ist. Die Reaction ist

$$CNH + 2H_2O = NH_3 . CH_2O_2,$$

und die Reactionswärme folgt aus der Gleichung

$$\left.\begin{array}{l} (N,H^3,Aq) + (C,H^2,O^2,Aq) + (NH^3Aq, CH^2O^2Aq) \\ \quad 20320^c \quad + 101450^c \qquad + 12060 \\ \qquad - (C,N,H,Aq) - 2(H^2,O) \\ \qquad + 21380^c \qquad - 136720^c \end{array}\right\} = 18490^c$$

Die Reaction findet dann unter Wärmeentwicklung statt; für jedes Molecül des zersetzten Cyanwasserstoffs wird sie $18490^c$.

Wie aus Ameisensäure, so wird auch aus Cyanwasserstoff und concentrirter Schwefelsäure Kohlenoxyd und Ammoniak gebildet; die Reaction ist im letzteren Falle

$$CNH + H_2O = CO + NH_3,$$

und würde bei gasförmigen Körpern die Wärmetönung der Reaction folgenden Werth bei constantem Volumen erreichen

$$(C, O) + (N, H^3) - (C, N, H) - (H^2, O) = V$$
$$29290^c + 11310^c + 27480^c - 57640^c = 10440^c,$$

d. h. sie würde von einer Wärmeentwicklung begleitet werden. Wird aber die Reaction unter Mitwirkung von Schwefelsäure durchgeführt, so steigt die Reactionswärme sehr beträchtlich, weil alsdann der gebildete Ammoniak sich mit der Schwefelsäure verbindet. So würde dieselbe für die Reaction von Schwefelsäurehydrat und condensirtem Cyanwasserstoff bei $18^0$ und constantem Druck die folgende Höhe erreichen:

$$(C, O) + (N, H^3, SO^4H^2) - (C, N, H) - (H^2, O) = V'$$
$$29000^c + 51560^c + 27480^c - 68360 = 39680^c.$$

ie Reactionswärme ist in diesem Falle sehr hoch; der Werth t 39680ᶜ, und die Reaction der concentrirten Scwefelsäure uf Cyanwasserstoff wird dann auch ohne vorhergehende Er- 'ärmung stattfinden.

---

## 3. Zersetzung der Nitrile durch Säuren oder Alkalien.

Wie Cyanwasserstoff und Wasser leicht ameisensaures mmoniak bilden, so können auch die Nitrile bei Gegenwart ›n Wasser in die entsprechenden Ammoniaksalze übergehen. ie Reaction wird entweder durch Säuren oder Alkalien unter- üzt, aber auf die Wärmetönung der Reaction wird dadurch ır ein sehr geringer Einfluss ausgeübt.

Die Bildungswärme des dampfförmigen Acetonitrils ist ›im Siedepunkt $-16740^c$, und man kann demnach diejenige ›s flüssigen Nitrils bei $18^0$ gleich $-8000^c$ setzen; genau kann ɜ nicht angegeben werden, da die Condensationswärme nicht ›messen ist. Die Zersetzungswärme wird ganz wie die ent- ›rechende des Cyanwasserstoffs berechnet und ist, da sich ırch die Zersetzung essigsaures Ammoniak bildet, aus folgen- ›n Gliedern zusammengesetzt:

$$\left.\begin{array}{l}(C^2,H^4,O^2,Aq)+(N,H^3,Aq)+(NH^3\,Aq,C^2H^4O^2\,Aq)\\ \quad 113650^c \quad +20320^c \quad +12010^c\\ \qquad\qquad -(C^2,H^3,N)-2(H^2,O)\\ \qquad\qquad +8000^c \quad -136720^c\end{array}\right\}=17260^c$$

ie Zersetzung führt zu einer ganz ähnlichen Wärmeentwick- ng wie die entsprechende des Cyanwasserstoffs. Die Gegen- ırt von Chlorwasserstoffsäure oder Natronhydrat ändert die ɜactionswärme nur unwesentlich; denn anstatt der Neutrali- .tionswärme des essigsauren Ammoniaks, $12010^c$, wird dann sp. die des chlorwasserstoffsauren Ammoniaks, $12320^c$, oder e des essigsauren Natrons, $13400^c$, zu setzen sein.

Auch eine Reaction zwischen den Körpern im gasförmigen ıstande würde von einer beträchtlichen Wärmeentwicklung ›gleitet sein. So würde eine spontane Umsetzung von Nitril

und Wasser in Säure und Ammoniak ohne Neutralisation, alle Körper als gasförmige, beispielsweise für Acetonitril folgende Reactionswärme geben:

$$(C^2, H^4, O^2) + (N, H^3) - (C^2, H^3, N) - 2(H^2, O) = V$$
$$104130^c \quad + 11310^c - 16260^c \quad - 115280^c = 16420^c.$$

In entsprechender Weise ergeben sich die Werthe der Tabelle.

| Nitril | Bildungswärme | | $V$ |
|---|---|---|---|
| | des Nitrils | der Säure | |
| Cyanwasserstoff | $-27480^c$ | $95350^c$ | $18860^c$ |
| Acetonitril | $-16260$ | 104130 | 16420 |
| Propionitril | $-10830$ | 107710 | 14570. |

Die letzte Spalte enthält die Reactionswärme, wenn keine Rücksicht auf die durch die Verbindung der Säure und des Ammoniaks hervorgehende Wärmeentwicklung genommen wird; schon ohne diese ist sie recht bedeutend.

---

## 14. Bildung der Amine.

Von den vielen Darstellungsmethoden für die Amine sollen hier nur zwei besprochen werden, nämlich die Bildung aus den Nitrilen durch Addition von Wasserstoff und aus den Haloidverbindungen der Alkoholradikale durch Ammoniak.

a. Die Bildung von Aminen aus Nitrilen und Wasserstoff in statu nascendi wird gewöhnlich in der Art ausgeführt, dass die Nitrile mit Zink und verdünnter Säure digerirt werden; für die Untersuchung über die Wärmetönung dieser Bildung ist es aber ausreichend, die Reaction des Wasserstoffs auf die Nitrile zu betrachten, da die übrigen Reactionen, wie Zersetzung des Wassers durch Zink und Neutralisation der gebildeten Amine, Nebenwirkungen sind, die unabhängig von der Wasserstoffaufnahme stattfinden können.

Die Nitrile müssen bekanntlich zwei Molecüle Wasserstoff aufnehmen um Amine bilden zu können; die Wärmetönung

einer solchen Addition von Wasserstoff folgt als Unterschied zwischen der Bildungswärme der Amine und der entsprechenden Nitrile. Für den gasförmigen Zustand der beiden Körper erhält man die folgenden Werthe:

| Nitril | Bildungswärme | | $V$ |
|---|---|---|---|
| | des Nitrils | des Amins | |
| Cyanwasserstoff | −27480^c | 8380^c | 35860^c |
| Acetonitril | −16260 | 15770 | 32030 |
| Propionitril | −10830 | 20420 | 31250. |

Die Bildung der Amine aus den Nitrilen durch nascirenden Wasserstoff findet folglich unter starker Wärmeentwicklung statt.

Dass die Bildung von Aminen durch Reduction von Nitroverbindungen oder Nitraten mittelst Wasserstoff mit starker Wärmeentwicklung erfolgt, bedarf keiner näheren Untersuchung; es geht dies schon aus der starken Wasserbildung des Processes hervor.

b. Bildung von Aminen aus Haloidverbindungen der Alkyle und Ammoniak. Zur Darstellung von Aminen werden gewöhnlich Bromide oder Jodide der Alkyle benutzt; die Reaction erfolgt dann etwas leichter als für die der Chloride, wahrscheinlich wegen der höheren Siedepunkte der ersteren Verbindungen, denn die Reactionswärme wird keine grösseren Unterschiede darbieten. Da die Bestimmungen der Bildungswärme der Chloride am zahlreichsten sind, so wollen wir erst die Reaction der Chloride untersuchen; dieselbe wird z. B. für Methylchlorid, wenn keine Nebenwirkungen auftreten,

$$NH_3 + CH_3 . Cl = CH_3 . NH_2 . HCl,$$

und die Reactionswärme wird

$$(C, H^3, N, H^2) + (H, Cl) + (CH^3NH^2, HCl) - (N, H^3) - (C, H^3, Cl).$$

Das dritte Glied oder die Wärmetönung, welche durch die Vereinigung der durch die gegenseitige Zersetzung des Chlorids und des Ammoniaks entstehenden Producte, Amine und Chlorwasserstoff, hervorgebracht wird, soll, damit der Charakter der

Reaction besser hervortritt, vorläufig unberücksichtigt bleiben, und die in der folgenden Tabelle mit $v$ bezeichneten Werthe entsprechen alsdann, z. B. für Methylchlorid,

$$(C,H^3,N,H^2)+(H,Cl)-(N,H^3)-(C,H^3,Cl)=v$$
$$8380^c + 22000^c - 11310^c - 21970^c = -2900^c;$$

auch sind in der Tabelle die zur Berechnung der Bildungswärme von secundären und tertiären Aminen aus resp. primären und secundären Aminen nöthigen Werthe mit aufgeführt. Die Reaction ist bekanntlich ganz derjenigen der primären Amine analog und wird, wenn auch hier die Neutralisationswärme unbeachtet bleibt, z. B. für Dimethylamin

$$(C^2,H^6,N,H)+(H,Cl)-(C,H^3,N,H^2)-(C,H^3,Cl)=v$$
$$10980^c + 22000^c - 8380^c - 21970^c = +2630^c$$

| Darzustellendes Amin | Bildungsw. der ursprüngl. Körper | | Bildungsw. des sich bildenden Amin | $v$ |
|---|---|---|---|---|
| | Chlorid | Ammoniak od. Amin | | |
| Methylamin | 21970$^c$ | 11310$^c$ | 8380$^c$ | $-2900^c$ |
| Aethylamin | 29550 | 11310 | 15770 | $-3090$ |
| Propylamin | 36020 | 11310 | 20420 | $-3910$ |
| Isobutylamin | 43050 | 11310 | 35560 | $+3200$ |
| Allylamin | 5940 | 11310 | $-2880$ | $+1870$ |
| Anilin | $-12380$ | 11310 | $-19190$ | $+3870$ |
| Dimethylamin | 21970 | 8380 | $+10980$ | $+2630$ |
| Diäthylamin | 29550 | 15770 | 26420 | $+3100$ |
| Trimethylamin | 21970 | 10980 | 13550 | $+2600$ |
| Triäthylamin | 29550 | 26420 | 38020 | $+4050$ |

Die wahre Reactionswärme wird dann in allen Beispielen

$$V = v + (\text{Amin}, HCl).$$

Da die Wärmetönung der Vereinigung des Amins und der Chlorwasserstoffs sehr beträchtlich ist, so wird die Reaction in allen Beispielen mit Wärmeentwicklung erfolgen. Die absolute

Grösse derselben kann aber nicht für den gasförmigen Zustand des Products angegeben werden, weil die Verdampfungswärme der chlorwasserstoffsauren Amine nicht bekannt ist. Ammoniak und Chlorwasserstoff geben durch ihre Vereinigung eine Wärmemenge von 41900[c] (vgl. Bd. II S. 406), doch ist in dieser auch die Condensationswärme des Salmiaks enthalten.

Ein Blick auf die Zahlen der letzten Spalte zeigt einen Unterschied zwischen den normalen primären Aminen der fetten Alkohole und den übrigen, sowohl primären, secundären und tertiären Aminen; denn für die erste Gruppe ist die Wärmetönung $v$ negativ und fast gleich gross, für die anderen dagegen positiv. Ich habe aus dieser Ungleichheit den Schluss gezogen, dass die Reaction für die erstgenannten drei Amine eine andere ist als für die übrigen, und dass die Constitution jener als $CH_2:NH_3$ u. s. w. aufzufassen sein wird (vgl. S. 321 ff.).

Die Reactionswärme der Aminbildung durch Anwendung von Bromiden und Jodiden führt zu einem ganz ähnlichem Resultate; hier ist dann $v$, z. B. für Methylamin aus Methylbromid,

$$(C, H^3, N, H^2) + (H, Br_{gas}) - (N, H^3) - (C, H^3, Br_{gas}) = v$$
$$8380^c \quad + 12260^c \quad - 11310^c - 14210 \quad = -4880^c;$$

ebenso für die Anwendung von Methyljodid

$$(C, H^3, N, H^2) + (H, J_{gas}) - (N, H^3) - (C, H^3, J_{gas}) = v$$
$$8380^c \quad - 610^c \quad - 11310^c - 2840 \quad = -6380^c,$$

und hiernach folgen dann die Werthe der Tabelle:

| Amin | Bildungswärme des Bromids | Bildungswärme des Jodids | Bildungswärme des Amids | $v$ |
|---|---|---|---|---|
| Methylamin | 14210[c] | — | 8300[c] | −4880 |
| Aethylamin | 21840 | — | 15770 | −5080 |
| Propylamin | 29116 | — | 20420 | −7740 |
| Allylamin | −1500 | — | −2880 | + 430 |
| Methylamin | — | 2840 | 8300 | −6380 |
| Aethylamin | — | 9930 | 15770 | −9590 |

Die Zahlen der Spalte $v$ bieten ganz dieselbe Erscheinung, wie für die Darstellung der Amine aus den Alkylchloriden; auch

hier trennt sich Allylamin von den übrigen Aminen, für welche die Reactionswärme $v$ negativ ist. Selbstverständlich wird die totale Reactionswärme, wenn die der Vereinigung des Amins mit dem sich bildenden Haloidwasserstoff entsprechende Wärmeentwicklung berücksichtigt wird, auch hier wie für die Chloride stark positiv. —

---

Die hier besprochenen Beispiele von chemischen Processen organischer Körper lassen sich noch durch viele andere ergänzen, für welche das jetzt vorhandene Material entweder die erforderlichen Daten enthält, oder wenigstens die Mittel zu einer angenäherten Berechnung derselben bietet. Durch die Feststellung der regelmässigen Aenderung der Bildungswärme für homologe Glieder derselben Reihe, so wie des Einflusses der Bindungen zwischen den verschiedenen Elementen der Molecüle auf dieselbe, welches als ein Hauptresultat der ganzen Arbeit zu betrachten ist, erhalten die speciellen Resultate eine weit ausgedehntere Anwendung als man, ihrer Anzahl nach, anzunehmen geneigt sein könnte. Ich werde nur noch in einigen Beispielen auf die ungleiche Bildungswärme isomerer Verbindungen aufmerksam machen.

---

## V.

## Polymerie, Metamerie und Isomerie.

1) Vom thermochemischen Standpunkte betrachtet, bietet die Polymerie nur geringes Interesse; denn gewöhnlich gehören polymere Verbindungen nicht derselben Hauptgruppe an, und es ist dann auch nicht zu erwarten, dass eine einfache Beziehung zwischen der Bildungs- oder Verbrennungswärme solcher Verbindungen sich herausstellen sollte. Nur eine Gruppe von polymeren Verbindungen, nämlich diejenige der Olefine, will ich hier besprechen.

Die Olefine haben alle gleiche procentische Zusammensetzung, denn ihre Molecularformel ist $C_a H_{2a}$; man kann demnach erwarten, dass ihre Verbrennungswärme ungefähr pro-

portional der Anzahl der Kohlenstoffatome des Molecüls sein wird. Genau kann dieses aber nicht der Fall sein; denn zwar enthalten die Olefine $a$ mal die Atomgruppe $CH_2$, durch welche die Verbrennungswärme folglich mit der Anzahl der Kohlenstoffatome wächst, aber sie haben nur $(a-1)$ Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen, wodurch die Verbrennungswärme um $\frac{a-1}{a}$ mal einer constanten Grösse vermindert wird, und dieser Einfluss wächst folglich mit $a$ oder der Anzahl der Kohlenstoffatome. Nach der Seite 275 angegebenen, aus der Constitution der Kohlenwasserstoffe abgeleiteten Formel 46, wird die Verbrennungswärme der Olefine

$$f.C_a H_{2a} = a.158920^c + 14780^c = (158920^c + \frac{14780^c}{a}),$$

und so nimmt die Verbrennungswärme der Olefine in geringerem Grade zu als die Anzahl der Kohlenstoffatome. In der folgenden Tabelle ist die nach der Formel berechnete Verbrennungswärme mit der experimentell gefundenen zusammengestellt.

| Olefin | Molecular-formel | Verbrennungswärme | |
|---|---|---|---|
| | | gefunden | berechnet |
| Aethylen | $C_2 H_4$ | 2.166675$^c$ | 2.166310$^c$ |
| Propylen | $C_3 H_6$ | 3.164247 | 3.163847 |
| Isobutylen | $C_4 H_8$ | 4.162555 | 4.162615 |
| Isoamylen | $C_5 H_{10}$ | 5.161526 | 5.161876 |

Schon Favre und Silbermann haben ein ähnliches Verhalten nachgewiesen. —

2) Gleich grosse Verbrennungswärme und folglich auch gleich grosse Bildungswärme trifft man bei isomeren Körpern, wenn die Art und Anzahl der Bindungen zwischen den Elementen dieselbe ist; dieses ist z. B. der Fall für Pseudocumol und Mesitylen, Allylchlorid und Monochlorpropylen, Aethylenchlorid und Aethylidenchlorid, Methylacetat und Aethylformiat, und die Versuche bestätigen auch die Erwartung. In der folgenden Tabelle ist die Verbrennungswärme, so wie auch die daraus berechnete Bildungswärme dieser Verbindungen zusammengestellt, und zwar ist erstere in der Zusammenstellung

mit aufgenommen, weil die absolute Grösse der Verbrennungswärme die procentischen Abweichungen besser erkennen läst.

| Verbindung | Molecularformel | Verbrennungswärme | Bildungswärme |
|---|---|---|---|
| Pseudocumol | $C_6H_3(CH_3)_3$ | 1281510c | −1590c |
| Mesitylen | $C_6H_3(CH_3)_3$ | 1282310 | −2410 |
| Allylchlorid | $C_3H_5.Cl$ | 442500 | +5940 |
| Monochlorpropylen | $CH_3.CCl:CH_2$ | 441190 | . 7250 |
| Aethylenchlorid | $CH_2Cl.CH_2Cl$ | 272000 | 33120 |
| Aethylidenchlorid | $CH_3.CHCl_2$ | 272050 | 33070 |
| Methylacetat | $CH_3.O.C_2H_3O$ | 399240 | 94980 |
| Aethylformiat | $C_2H_5.O.CHO$ | 400060 | 94160 |

Die Bildungswärme ist in diesen Beispielen, wenn man die Grösse der Abweichungen mit derjenigen der Verbrennung zusammenhält, als gleich gross für jedes Paar der isomeren Verbindungen anzunehmen.

3) **Primäre Alkohole zeigen eine geringere Bildungswärme als die ihnen isomeren, secundären und tertiären Alkohole**, obgleich hier, wie in den vorhergehenden Beispielen, die Art und Anzahl der Bindungen dieselbe wird. Man darf dann wohl annehmen, dass die Lage der Gruppe COH im Molecül, bei der starken Affinität des Sauerstoffs zu den übrigen Bestandtheilen des Molecüls, einen Einfluss ausübt (vgl. Seite 450). Die Tabelle enthält die Verbrennungs- und Bildungswärme isomerer Alkohole.

| Verbindung | Molecularformel | Verbrennungswärme | Bildungswärme |
|---|---|---|---|
| Propylalkohol | $C_2H_5.CH_2OH$ | 498630c | 63660c |
| Isopropylalkohol | $(CH_3)_2.CHOH$ | 493320 | 68970 |
| Isobutylalkohol | $(CH_3)_2.CH.CH_2OH$ | 658490 | 68540 |
| Trimethylcarbinol | $(CH_3).COH$ | 642340 | 85690 |
| Isoamylalkohol | $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2OH$ | 820070 | 71700 |
| Dimethyläthylcarbinol | $(CH_3)_2.C_2H_5.COH$ | 810450 | 81320 |

Wie ich schon Seite 301 u. 385 besprochen habe, verhält :h das Dimethyläthylcarbinol in calorischer Beziehung wie n secundärer und nicht wie ein tertiärer Alkohol.

4. Primäre Amine zeigen eine grössere Bildungsärme als die ihnen metameren secundären und rtiären Amine, wie aus der folgenden Zusammenstellung rvorgeht.

| Amin | Molecularformel | Verbrennungswärme | Bildungswärme |
|---|---|---|---|
| Aethylamin | $C_2H_5.NH_2$ | 415670° | 15770° |
| Dimethylamin | $(CH_3)_2NH$ | 420460 | 10980 |
| Propylamin | $C_3H_7.NH_2$ | 575740 | 20420 |
| Trimethylamin | $(CH_3)_3N$ | 582630 | 13550 |
| Isobutylamin | $C_4H_9.NH_2$ | 725360 | 35560 |
| Diäthylamin | $(C_2H_5)_2NH$ | 734500 | 26420. |

In der Tabelle ist die übliche Angabe der rationellen ormel benutzt. Die Ursache des Unterschieds zwischen der ildungswärme der primären und der anderen Amine erklärt ch durch die ungleiche Constitution oder Art der Bindung er Atome (vgl. Seite 324 ff.).

5) Alkohole haben eine grössere Bildungswärme ls die ihnen metameren einfachen Aether (Oxyde der lkoholradikale), und ebenso die Mercaptane als die ntsprechenden Sulfide. Die grössere Bildungswärme der lkohole und der Mercaptane entspringt wesentlich daraus, ss die Bildung der Atomgruppe COH oder CSH dieser Verndungen eine grössere Wärmetönung hervorbringt, als die r Atomgruppe COC oder CSC der entsprechenden Oxyde ler Sulfide der Alkoholradicale. Die Grösse des Unterschiedes giebt sich aus der folgenden Tabelle.

| Verbindung | Molecularformel | Verbrennungswärme | Bildungswärme |
|---|---|---|---|
| Aethylalkohol | $C_2H_5.OH$ | 340530° | 57020° |
| Dimethyläther | $CH_3.O.CH_3$ | 349360 | 48190 |

| Verbindung | Molecularformel | Verbrennungswärme | Bildungswärme |
|---|---|---|---|
| Propylalkohol | $C_3H_7.OH$ | 498630 | 63660 |
| Methyläthyläther | $CH_3.O.C_2H_5$ | 505870 | 56420 |
| Isobutylalkohol | $C_4H_9.OH$ | 658490 | 68540 |
| Diäthyläther | $C_2H_5.O.C_2H_5$ | 659600 | 67430 |
| Aethylmercaptan | $C_2H_5.SH$ | 455650 | 13270 |
| Dimethylsulfid | $CH_3.S.CH_3$ | 457350 | 11570. |

6) Die Bildungswärme der Säuren ist grösser als diejenige der ihnen metameren zusammengesetzten Aether. Der Unterschied entsteht wesentlich aus der grösseren Bildungswärme der Atomgruppe COH der Säuren gegenüber derjenigen der Gruppe COC der zusammengesetzten Aether.

| Verbindung | Molecularformel | Verbrennungswärme | Bildungswärme |
|---|---|---|---|
| Essigsäure | $CH_3.COOH$ | 225350[c] | 104130[c] |
| Methylformiat | $CH_3.O.CHO$ | 241210 | 88270 |
| Propionsäure | $C_2H_5.COOH$ | 386510 | 107710 |
| Methylacetat | $CH_3.O.C_2H_3O$ | 399240 | 94980 |
| Aethylformiat | $C_2H_5.O.CHO$ | 400060 | 94160. |

7) Die Bildungswärme der Ketone ist höher als diejenige der ihnen entsprechenden Aldehyde, und die der Aldehyde grösser als diejenige der denselben metameren Aether oder Alkohole. Der Unterschied zwischen den Ketonen und Aldehyden ist nur gering, aber zwischen der Bildungswärme der Aldehyde und derjenigen der übrigen genannten Verbindungen wird er sehr beträchtlich; so beträgt, nach der unten folgenden Tabelle, der Unterschied zwischen dem Propylaldehyd und dem Allylalkohol 24040[c], und entsteht derselbe hier fast ausschliesslich aus der ungleichen Wärmemenge, welche der Atomgruppe COH der Aldehyde und der Alkohole entspricht (vgl. Seite 289 u. 300). In den beiden andern Beispielen wird der Unterschied noch grösser; z. B.

zwischen dem Acetaldehyd und dem Dimethylenoxyd (Aethylenoxyd) 30650^c; und hier entsteht dann der Unterschied aus der geringen Wärmetönung, welche der Bildung der Atomgruppe COC der Aether eigen ist.

| Verbindung | Molecularformel | Verbrennungswärme | Bildungswärme |
|---|---|---|---|
| Dimethylenäther | $CH_2.O.CH_2$ | 312550^c | 17220^c |
| Acetaldehyd | $CH_3.COH$ | 281900 | 47870 |
| Allylalkohol | $C_2H_3.CH_2OH$ | 464760 | 29750 |
| Propionaldehyd | $C_2H_5.COH$ | 440720 | 53790 |
| Dimethylketon | $CH_3.CO.CH_3$ | 437250 | 57260 |
| Methylallyläther | $CH_3.O.C_3H_5$ | 627200 | 32050 |
| Isobutyraldehyd | $C_3H_7.COH$ | 599940 | 59310. |

8) Nitrite und Nitroverbindungen der Alkoholradicale zeigen ebenfalls einen Unterschied bezüglich der Bildungswärme, so ist für

| Verbindung | Molecularformel | Verbrennungswärme | Bildungswärme |
|---|---|---|---|
| Aethylnitrit | $C_2H_5.O.NO$ | 334210^c | 28870^c |
| Nithroäthan | $C_2H_5.NO_2$ | 337940 | 25140. |

Der Unterschied ist nicht gross, beträgt jedoch ungefähr ein Procent der Verbrennungswärme. Schon oben habe ich besprochen, dass die für die Nitroverbindungen bis jetzt übliche Formel, z. B. $C_2H_5.NO_2$, welche ich in der Tabelle benutzt habe, nicht mit der Bildungswärme dieser Verbindungen im Einklang steht und durch eine andere ersetzt werden muss (vgl. Seite 337).

9) Senföle und die diesen isomeren Rhodanide oder Sulfocyanide zeigen auch einen Unterschied in der Bildungswärme; derselbe entspringt selbstverständlich auch der ungleichen Gruppirung des Schwefel- und Stickstoffatoms, resp. C.N:C:S und C.S.N:C. Die Wärmetönungen sind aus der Tabelle ersichtlich

| Verbindung | Molecularformel | Verbrennungs-wärme | Bildungs-wärme |
|---|---|---|---|
| Methylsenföl | $CH_3.N:C:S$ | 392060^c | −25100^c |
| Methylsulfocyanid | $CH_3.S.N:C$ | 398950 | −31990. |

10) Schliesslich will ich noch an die isomeren Kohlenwasserstoffe, Benzol und Dipropargyl, erinnern, für deren Bildungswärme ein alle anderen Beispiele weit überschreitender Unterschied besteht; derselbe beträgt pro Molecül 83530^c.

| Verbindung | Molecularformel | Verbrennungs-wärme | Bildungs-wärme |
|---|---|---|---|
| Benzol | $C_6H_6$ | 799350^c | −13670^c |
| Dipropargyl | $C_6H_6$ | 882880 | −97200. |

Dieser grosse Unterschied in der Bildungswärme entsteht, wie schon vorher besprochen (Seite 272), allein aus der Art, wie die Kohlenstoffatome aneinander gebunden sind. Im Benzol sind die Kohlenstoffatome durch neun einfache Bildungen aneinander geknüpft, im Dipropargyl dagegen nur mit drei einfachen, indem die übrigen sechs durch zwei sogenannte dreifache Bindungen ersetzt sind. Der Unterschied von 83530^c in der Bildungswärme der beiden Verbindungen ist alsdann der Unterschied zwischen der Wärmetönung von sechs einfachen und zwei dreifachen Bindungen. Bemerkenswerth ist es, dass von den zahlreichen isomeren Kohlenwasserstoffen, welche der Molecularformel $C_6H_6$ entsprechen, nur derjenige mit der möglichst grossen und der mit der möglichst kleinen Bildungswärme, Benzol und Dipropargyl, bis jetzt dargestellt sind.

# Schlusswort.

Angelangt am Schluss des vierten Bandes meiner „Thermochemischen Untersuchungen“, habe ich denn die umfangreiche Arbeit vollendet, deren Vorläufer bis zum Jahre 1851, als ich der Naturforscherversammlung in Stockholm meine ersten Arbeiten auf diesem Gebiete mittheilte, zurückdatiren, und die ich später als Hauptaufgabe meines wissenschaftlichen Strebens verfolgt habe. Die experimentellen Untersuchungen des vorliegenden Werkes haben bei fast täglicher mehrstündlicher Arbeit 20 Jahre meines Lebens in Anspruch genommen. So konnte ich denn auch das jetzt geschlossene Werk mit etwa 3000 calorimetrisch durchgeführten Messungen ausstatten, ungerechnet die äusserst zahlreichen vorbereitenden oder nach verbesserter Methode wiederholten Versuche. Unter den Versuchen sind über 400 calorimetrische Verbrennungsversuche mit flüchtigen organischen Verbindungen, welche die Grundlage der theoretischen Untersuchungen des vierten Bandes bilden, während die experimentellen Untersuchungen der ersten drei Bände wesentlich zur Feststellung der Wärmephänomene der anorganischen Körper dienen.

Schon von Anfang an war mir an einer systematisch geregelten Durchführung der Arbeit gelegen; jeder Abschnitt von zusammengehörenden experimentellen Untersuchungen wurde deshalb als eine selbständige Arbeit behandelt, und nur selten wurde die Aufmerksamkeit durch sporadische Versuche über andere Aufgaben von den vorliegenden Erscheinungen abgelenkt. In dieser Weise wurde es möglich, den Versuchen eine grosse Gleichförmigkeit zu verleihen und dadurch vergleich-

bare Resultate zu erreichen, was von der grössten Bedeutung ist, wenn mehrere experimentelle Werthe die gemeinschaftliche Grundlage für theoretische Untersuchungen bilden müssen. Die Erfahrung hat hinlänglich gelehrt, dass grosse Täuschungen aus der gleichzeitigen Benutzung experimenteller Werthe von ungleicher Genauigkeit entstehen können.

So war es denn auch für meine Arbeit über die organischen Verbindungen vor Allem mein Bestreben, die Methode der Untersuchung in der Weise zu verbessern, dass die Unsicherheit der Resultate nicht die für alle experimentellen Arbeiten unumgängliche Grenze übersteige. Hunderte von Versuchen wurden durchgeführt, um den Einfluss vermeintlicher Verbesserungen in der Methode und in den Apparaten zu erforschen, bevor dieselben als endgiltig für die eigentliche Untersuchung benutzt wurden. Die aus den experimentellen sich ableitenden theoretischen Resultate bieten ein Mittel zur Schätzung der erreichten Genauigkeit.

Die experimentellen Resultate meiner jetzt vorliegenden Arbeit bilden jedoch, trotz ihrer grossen Anzahl und der Mannigfaltigkeit der untersuchten Processe, nur die Grundlagen für künftige Untersuchungen jüngerer Chemiker, die aus Interesse für die Thermochemie und mit der nöthigen Vorbildung in physikalischer und mathematischer Richtung ausgerüstet, ihre Arbeitskraft einer ferneren Entwicklung dieses Gebietes der Chemie zu widmen wünschen.

Das vorliegende Werk wird die künftige Arbeit dadurch wesentlich erleichtern, dass theils sehr viele, für fernere Untersuchungen unentbehrliche Fundamentalwerthe durch dasselbe festgestellt sind, theils dass es als Vorbild für weitere systematische Untersuchungen dienen kann. Nur möchte ich noch den jüngeren Chemikern, die sich dem experimentellem Studium der Thermochemie unterziehen wollen, im Interesse der Wissenschaft den Rath geben, nicht die Resultate ihrer Uebungsarbeiten zu publiciren, sondern durch mehrjährige intensive Beschäftigung mit derartigen Untersuchungen sich erst die nöthige Uebung, Sicherheit und Selbstkritik zu erwerben, ehe sie die Resultate ihrer Untersuchungen der Oeffentlichkeit übergeben. Man erreicht dadurch grössere Zuverlässigkeit der

Resultate, und trägt nicht zu der Verwirrung in der Wissenschaft bei, welche die einander wiedersprechenden Angaben hervorbringen; auch überfüllt man nicht die wissenschaftlichen Zeitschriften mit unreifen Mittheilungen. Freilich geht die Strömung der Zeit gegenwärtig theilweise in entgegengesetzter Richtung; man ist jetzt oft geneigt, jede kleine Beobachtung noch ehe sie ganz zuverlässig constatirt ist, zu publiciren, man zerstückelt die wissenschaftlichen Mittheilungen in minimale Dosen, man lenkt aber dadurch die Aufmerksamkeit mehr auf die fast unzähligen Einzelheiten als auf die wahren Fortschritte der Wissenschaft.

## Druckfehler und Berichtigungen.

Band I Seite 51 Zeile 7 v. u.: 16 l. 19.

„ „ 51 „ 2 v. u.: $BaSO_4$ l. $BaN_2O_4$.

„ „ 127 „ 5 v. u.: 925 l. 285.

„ „ 132 „ 9: abhängig l. unabhängig.

„ „ 135 „ 5: Am l. $Am^2$.

„ „ 350 „ 5 v. u.: 1 l. 2.

„ „ 394 „ 2, 4 u. 5: 7580. 40545. 24255 l. 7480. 40845. 24255.

„ „ 420 „ 10: 18510 l. 18310.

Band II Seite 74 Zeile 6 v. u.: $(NH^3Q, Aq)$ l. $-(NH^3Q, Aq)$.

„ 199 u. 407: $(N, O^2) = -2005^c$ l. $(N^2, O^4) = -4010^c$

$(NO, O) = -19570$ $(2NO, O^2) = -39140$

$(NO^2, Aq) = 7755$ $(N^2O^4, Aq) = 15510$.

vergleiche aber gleichzeitig die Tabelle Bd. IV S. 314 ff.

Band II Seite 499 Zeile 14 v. u.: 47 l. 477.

Band III Seite 77 Zeile 1 v. u.: 5.0 l. 0.5.

„ „ 195 „ 11: für $NO_2 - 300 - 7755$ l. $N_2O_4 - 600 - 14150$.

„ „ 488 „ 17: $(\sin 40^0)^2$ l. $\sin 40^0$.

Band IV Seite 17 Zeile 3 v. u.: Wasser l. Säure.

„ „ 171 „ 1: $432090^c$ l. $433090^c$.

„ „ 210 „ 6 v. u.: 4.15 l. 4.65.

„ „ 285 „ 4 v. u.: grösser l. geringer.

# Register.

---

**ϡmischen Ziffern bedeuten den Band, die arabischen Ziffern die Seitenzahl.**

**gen: Bw. = Bildungswärme. — Lw. = Lösungswärme. — Nw. = Neutralisations-**
**- Vbw. = Verbrennungswärme — Vdw. = Verdünnungswärme. — W. = Wärme-**

## A.

# B.

## C.

## D.

## E.



## F.

## K.

## L.

## M.

## O.

## P.



## Q.

## R.



## S.

## T.

## U.



## V.



## W.

# Verzeichniss

## der grösseren tabellarischen Zusammenstellungen,

welche die numerischen Resultate der in allen vier Bän(den) mitgetheilten Untersuchungen enthalten.

a
5
6
7
8
b
G
c
d